

微粒子を用いた自己組織化、および熱リソグラフィによる微細構造光学素子の作製技術の開発

著者	守 哲司
発行年	2013
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6652号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00121559

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

微粒子を用いた自己組織化、および熱リソグラフィ
による微細構造光学素子の作製技術の開発

守 哲司

電子・物理工学専攻

目次

第1章 序章	1
1.1 本論文の背景	1
1.2 本論文の目的	2
1.3 本論文の構成	3
第1章の参考文献	4
第2章 微細構造による光現象と作製手法	5
2.1 構造体サイズと光現象	5
2.2 微細構造特有の光現象	8
2.2.1 フォトニック結晶	8
2.2.2 サブ波長構造	9
2.2.3 局在プラズモン共鳴	10
2.3 作製手法の比較	12
2.3.1 トップダウン法の概要	12
2.3.2 ボトムアップ法の概要	17
2.3.3 熱リソグラフィ技術の概要	19
2.4 微細構造光学素子の設計手法	21
2.5 まとめ	21
第2章の参考文献	22
第3章 微細構造光学素子評価技術	23
3.1 背景と目的	23
3.2 光の性質としての偏光	23
3.3 透過率測定	24
3.3.1 透過率測定における課題	24
3.3.2 顕微分光概要	25
3.3.3 本論文の顕微分光装置	26
3.4 微小領域の磁気光学効果	31
3.4.1 磁気光学効果	31
3.4.2 ファラデー効果	31
3.4.3 微小領域の磁気光学測定	32
3.5 微小領域測定用顕微型ファラデー効果測定装置の構築	33
3.5.1 顕微型ファラデー効果測定装置の光源および光路	33
3.5.2 顕微型ファラデー効果測定装置の観察系	33
3.5.3 顕微型ファラデー効果測定装置の磁界発生部	34
3.5.4 顕微型ファラデー効果測定装置の信号処理系	34

3.6 まとめ	38
3.7 今後の展望	38
第3章の参考文献	38
第4章 自己組織化による微細構造作製	39
4.1 背景と目的	39
4.2 外部研究機関動向	40
4.3 微粒子による違い	45
4.3.1 シリカ微粒子	45
4.3.2 ポリスチレン微粒子	46
4.4 オパール結晶作製技術	48
4.4.1 自己集積によるオパール結晶作製	48
4.4.2 シリカオパール結晶の観察	50
4.4.3 ポリスチレンオパール結晶の観察	52
4.5 オパール結晶の透過率	52
4.5.1 シリカオパール結晶の透過率	52
4.5.2 ポリスチレンオパール結晶の透過率	55
4.5.3 オパール結晶作製法の違い	59
4.6 構造転換概要	60
4.7 樹脂を用いた逆オパール構造の作製	61
4.7.1 転写法による基板上への樹脂逆オパール構造の作製	64
4.7.2 自己保持型樹脂逆オパール構造の作製	65
4.7.3 作製法による樹脂逆オパール構造の光学特性比較	67
4.7.4 パターニングされた基板を用いた樹脂逆オパール構造	71
4.8 ナノ粒子を用いた逆オパール構造の作製	75
4.9 ハロー構造の作製	78
4.9.1 ダブルテンプレート法によるハロー構造の作製	78
4.9.2 シングルテンプレート法によるハロー構造の作製	80
4.10 まとめ	86
4.11 今後の展望	86
第4章の参考文献	87
第5章 熱リソグラフィ技術による微細構造作製	89
5.1 背景と目的	89
5.2 熱リソグラフィ技術の原理	90
5.3 熱リソグラフィ技術の外部研究動向	91
5.4 パターニング手順	94
5.5 ZnS-SiO ₂ -Zn 微小構造体の作製結果と考察	95

5.6 ZnS-SiO ₂ -Zn 円柱構造配列体の分光透過率	99
5.7 様々な光吸収材料を用いた実験結果	102
5.7.1 作製パラメーター	102
5.7.2 作製結果	102
5.8 光吸収材料を用いた試料のパターン形状変化	104
5.9 パターン作製メカニズムの解明実験	110
5.9.1 エッチング選択比の測定	110
5.9.2 薄膜の透過率測定	113
5.9.3 薄膜の X 線回折	114
5.9.4 アニール処理試料に関するまとめ	122
5.10 まとめ	123
5.11 今後の展望	123
第5章の参考文献	125
第6章 電子線描画による微細構造作製	127
6.1 背景と目的	127
6.2 局在プラズモンアクティブ光デバイスの提案	128
6.3 外部研究機関動向	131
6.3.1 トップダウン法による光学素子の外部研究動向	131
6.3.2 トップダウン法による磁気光学素子の外部研究動向	132
6.4 ナノドット配列体の作製と光学・磁気光学特性	133
6.4.1 ナノドット配列体の試料構成	133
6.4.2 ナノドット配列体の試料作製方法	135
6.4.3 レジストパターンの観察	137
6.4.4 ナノドット配列体の分光透過率	138
6.4.5 薄膜とナノドット配列体の磁気光学効果	142
6.4.6 ファラデー効果のドットサイズ依存性	145
6.4.7 平均場近似による透過率の考察	148
6.4.8 平均場近似によるファラデー効果の考察	149
6.4.9 ナノドット配列体の作製精度の評価	150
6.5 ナノロッド配列体の作製と光学・磁気光学特性	153
6.5.1 ナノロッド配列体の試料構成	153
6.5.2 レジストパターンの観察	153
6.5.3 ナノロッド配列体の評価方法	154
6.5.4 ナノロッド配列体の分光透過率	155
6.5.5 ナノロッド配列体のファラデー効果	157
6.6 まとめ	166

6.7 今後の展望	166
第6章の参考文献	167
第7章 MEMS技術によるマイクロミラー作製	169
7.1 背景と目的	169
7.2 外部研究機関動向	170
7.2.1 光学ドライブの外部研究機関動向	170
7.2.2 MEMS 技術の外部研究機関動向	172
7.3 新しいマイクロ光学素子の提案	172
7.4 Si の異方性エッチング	174
7.5 直方体マイクロミラーの作製と評価	175
7.5.1 直方体マイクロミラーを用いた構成	175
7.5.2 直方体マイクロミラー用マスクの設計・作製	179
7.5.3 直方体マイクロミラー作製工程	182
7.5.4 面精度の評価方法	187
7.5.5 面精度の測定結果	187
7.5.6 面精度のエッチング条件依存性	189
7.5.7 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの構成	192
7.5.8 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの試作・評価	196
7.6 折り返しミラーの作製と評価	198
7.6.1 折り返しミラーを用いた構成	198
7.6.2 折り返しミラー用マスクの設計・作製	198
7.6.3 折り返しミラー作製工程	200
7.6.4 折り返しミラーの面精度測定結果	202
7.6.5 折り返しミラーを用いた光ピックアップの試作・評価	204
7.7 まとめ	207
7.8 今後の展望	208
第7章の参考文献	208
第8章 全体の考察	209
8.1 作製手法の比較	209
8.2 光現象の比較	212
8.3 光学デバイスの比較	214
8.4 まとめ	215
8.5 今後の展望	215
第9章 結論	216
謝辞	217
本論文に関わる発表論文	218

本論文に関わる関連著作	219
本論文に関わる講演	220
特許出願	221

第1章 序章

1.1 本論文の背景

現在、および未来において、二酸化炭素の排出量増加や石油枯渇問題は避けて通れない、大きな課題である。省エネルギー化、環境負荷低減が不可欠となり、光を波動として扱うオプティクス、光を光子として扱うフォトニクスの学問を核としての研究開発は重要性を増すと思われる。光が主役を担う光学デバイスの具体例として、光ディスクの読み取り・書き込みドライブや、プロジェクタ、デジタルカメラが挙げられる。また、光やレーザを用いる点では、太陽電池、複写機、レーザプリンターも広義の光学デバイスとみなすことができる。

光学デバイス全般に強く求められるのは、デバイスの小型化、および光の新たな機能である。デバイスの小型化は、デバイス機能の集積化や低コスト化のために欠かせない。そのためにはデバイスを構成する光学素子を小さくする必要がある。基板上で薄膜のように機能を発揮する平板型光学素子や、光機能を示す領域が数十～数百 μm オーダーとなるようなマイクロ光学素子の研究開発は極めて重要である。

光の新たな機能は、新規デバイスを生み出し、光技術の応用範囲を広げるために必要である。高機能化のためには透過、反射、屈折などの伝搬光による光学現象の利用のみでは技術革新は今後見込めない。デバイス応用まで至っていない光現象を取り入れることが必要である。フォトリソグラフィ結晶[1,2]、サブ波長構造[3-5]、局在プラズモン共鳴らの光現象は、光が照射される領域を構成する構造単位が光波長の半分以下となる場合に生じる。これらの光現象の利用は、光学デバイスの高機能化に繋がると期待される。現在、それらの光現象を示す光学素子は微細構造を有し、実用に至る作製技術は発展途上である。また、開発される作製技術は、前述の省エネルギー化、環境負荷低減を満足する技術である必要がある。

微細構造による光現象は光利用効率の向上にも期待されている。光利用効率は光学デバイス全般の基本的な指標の一つであり、液晶ディスプレイにおける高効率化や、太陽電池における光利用効率向上などでは、無反射防止機能が求められている[6-11]。

光学デバイス開発の歴史では、光ディスク媒体、および光学ドライブの開発が、光学素子の小型化技術や微細化技術の進展を牽引した。図1.1に、光ディスクの読み取り原理を示す。マーク・エッジ変調方式の例であり、トラック方向への光ディスク回転により、ピットとピット以外での反射率の違いをもとにピットの長さ、ピット間隔を検出する。表1.1に、これまで世の中で製品化された、各光ディスクの特徴を示す。情報記録媒体や音楽、映画などに要求される記録容量とともに、光ディスクは、第一世代となるCD (Compact Disc)、第二世代となるDVD (Digital Versatile Disc)、第三世代となるBD (Blu-ray) と発展を遂げた。光ディスク媒体では、記録密度を向上させるために、ピットや、ピットが並ぶトラックの間隔 (トラックピッチ) をより小さくする技術が必要とされた。光学ドライブに関

しては、ディスク形式の互換性、および小型PC、ノートPCに搭載可能な小型化の要望があり、適用可能な光学素子の開発が必要であった。

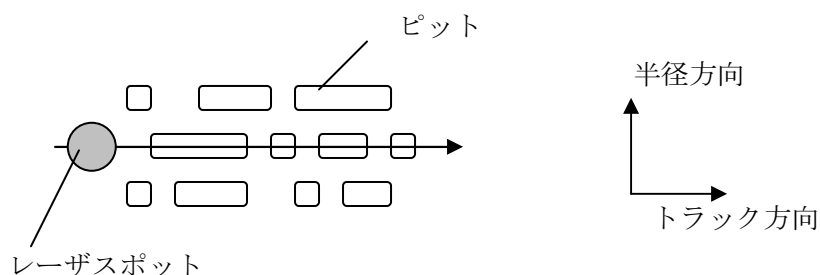


図1.1 光ディスクの読み取り原理を示す模式図。読み取り専用ディスクにおけるマーク・エッジ変調方式を示す。

表1.1 第一～第三世代における光ディスクの生産開始時期と特徴。

世代	第一 (CD)	第二 (DVD)	第三 (BD)
生産開始 (年)	1982	1996	2003
レーザー波長 (nm)	780	650	405
対物レンズ開口数	0.45	0.60	0.85
トラックピッチ (nm)	1600	740	320
最小ピット長さ (nm)	900	400	160
1層当たり記録容量 (GB)	0.65	4.7	25

1.2 本論文の目的

本論文の目的は、省エネルギー化、環境負荷低減を目指す時代の中にも貢献しうる、光学素子の小型化、高機能化の技術を進展させることである。

光学素子の作製技術開発としては、微細構造作製技術に着目した。現在主流であるトップダウン法に加え、自己組織化によるボトムアップ法、熱リソグラフィ技術を進展させて微細構造を形成し、作製方法間の比較を行う。また、高機能化では、微細構造特有のフォトリソグラフィ結晶、サブ波長構造、局在プラズモン共鳴に着目した。実際に試料を作製するとともに、それらが微小領域に形成された場合の評価技術も開発する。さらに、光学特性を調べることによって各作製法や光現象がどのような光学素子、および光学デバイスに適用可能かを考察する。

1.3 本論文の構成

以下に本論文の構成と概略を述べる。

第1章は序論であり、本論文の背景、および目的を述べる。

第2章では、微細構造による光現象と作製手法について述べる。

第3章では、微細構造光学素子評価技術について述べる。独自に開発した顕微型のファラデー効果測定装置について述べる。

第4～7章では、光学素子作製技術と評価結果について述べる。

第4章では、自己組織化技術を用いた、基板上の逆オパール構造からなるフォトニック結晶作製技術について述べる。基板上に自己集積により微粒子オパール構造を作製した後、その反転構造を対向基板側に転写する独自手法により、基板上に安定な逆オパール構造を作製した。

第5章では、熱リソグラフィ技術による微細構造形成について述べる。光吸収層とパターン層の両方の機能をもつ材料として光吸収材料を混入した $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ を用いて微細構造を作製した。特に、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ では透明な微細構造を作製した。また、X線回折などの分析によりパターンニングメカニズムについて類推した。

第6章、第7章では、トップダウン法によるデバイス作製結果について述べる。

第6章では、パターン化された、 $\text{Au} / (\text{Co/Pt多層膜}) / \text{Au}$ の積層構造に対して磁気光学特性を評価した結果、局在プラズモン共鳴による楕円率の増大が確認された。

第7章では、異方性エッチングにおける、独自のエッチングマスク作製について述べる。マスク形状を工夫することにより、2つのレーザ光を約 $100\ \mu\text{m}$ 間隔で平行にするSiマイクロミラーを、直方体状のミラーと折り返しミラーの2種類で実現した。

第8章では、本論文の研究開発全体に対して考察を行う。トップダウン法とボトムアップ法の比較を行い、現状の課題と今後の展望、作製法として適する光デバイスについて述べる。

第9章では、本論文の結論を述べる。

第 1 章の参考文献

- [1] E. Yablonovitch: Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [2] S. John: Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [3] D. C. Flanders: Appl. Phys. Lett. **42**, 492 (1983).
- [4] H. Kikuta, H. Toyota and W. Yu: Opt. Rev. **10**, 63 (2003).
- [5] S. Tibuleac and R. Magnusson: J. Opt. Soc. Am. A **14**, 1617 (1997).
- [6] S. Fan, P. R. Villeneuve and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. **78**, 3294 (1997).
- [7] M. Boroditsky, R. Vrijen, T. F. Krauss, R. Coccioli, R. Bhat and E. Yablonovitch: J. Lightwave Technol. **17**, 2096 (1999).
- [8] M. Fujita, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada and N. Shimoji: Electron. Lett. **39**, 1750 (2003).
- [9] M. Fujita, K. Ishihara, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada and N. Shimoji: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 3669 (2005).
- [10] Y. J. Lee, S.-H. Kim, J. Huh, G.-H. Kim, Y.-H. Lee, S.-H. Cho, Y.-C. Kim and Y.-R. Do: Appl. Phys. Lett. **82**, 3779 (2003).
- [11] C. C. Wang, H. Ku, C. C. Liu, K. K. Chong, C. I. Hung, Y. H. Wang and M. P. Houngh: Appl. Phys. Lett. **91**, 121109 (2007).

第2章 微細構造による光現象と作製手法

第2章では、微細構造に光照射を行った場合に生じる特有の光現象と、微細構造を形成するための作製手法について述べる。

2.1 構造体サイズと光現象

ある波長に対して、構造体のサイズが変わると、それに応じた光現象が現れる。図2.1に、波長基準を可視光領域（380～780 nm）として考えた場合の、構造体サイズと光現象の関係を示す。まず、光が入射される対象が薄膜の場合（図（a））においては、伝搬光特性（透過、反射、回折）や、特定の光学系における入射条件にて表面プラズモン共鳴などが生じる。また、光が入射される対象が構造体であり、そのサイズが数 μm オーダーの場合（図（b））においては、構造体サイズが光の回折限界以上であるため、基本的には、薄膜の場合と変わらず、伝搬光特性が見られる。微小構造体のサイズが数百nmオーダーの場合（図（c））には、フォトリソグラフィやサブ波長構造と呼ばれる光現象が生じる。また、構造体サイズが数十nmの場合（図（d））には、局在プラズモン共鳴などが生じる。

次に、図2.2をもとに、構造体サイズと光波長の2軸に対して、光現象、および作製技術の関係について述べる。構造体サイズが μm 以上の場合には、可視光領域波長では前述のように伝搬光特性が生じる。しかし、構造体サイズが波長と同程度のサイズになると他の光現象が見られる。まず、構造体サイズ（A）が波長（ λ ）の半分程度（ $A = \lambda / 2$ ）であり、これらの構造体が周期構造を形成する場合、フォトリソグラフィとしての光機能が生じる。さらに構造体サイズが半波長より小さい場合には、サブ波長構造としての光機能が生じる。局在プラズモン共鳴は必ずしも周期構造である必要はなく、貴金属材料の種類や形状に依存し、構造体サイズ約150 nm以下から生じる。光現象の詳細は2.2節にて説明する。作製技術としては、材料に加工を施すトップダウン法は半導体チップサイズの微細化とともに技術が進展したことから、構造体サイズの大小に関わらず広く利用される。構造体サイズが μm 以上である場合にはフォトリソグラフィ技術による複製が可能である。そのため、元型を電子線描画によって作製し、紫外線を用いたフォトリソグラフィ技術により構造体を複製するという方法が汎用的である。構造体サイズが μm 以下である場合にはド・ブロイ波長が小さい電子線を利用する必要があり、電子線描画による作製が主流である。一方、自己組織化を利用したボトムアップ法は、構造体サイズが数nm～数百nmといった比較的小さい場合に広く利用される。数百nmレベルの直径をもつ単分散微粒子の自己集積のほか、数nmサイズの単分子を規則配列させることによる単分子膜、量子ドットの自己組織化もボトムアップ法に含まれる。ボトムアップ法に用いられる素材は微小構造体そのものである。微小構造体のサイズが小さい場合の方が、自己組織的に構造体を形成する力が効果的に働く。作製技術の詳細は2.3節にて説明する。

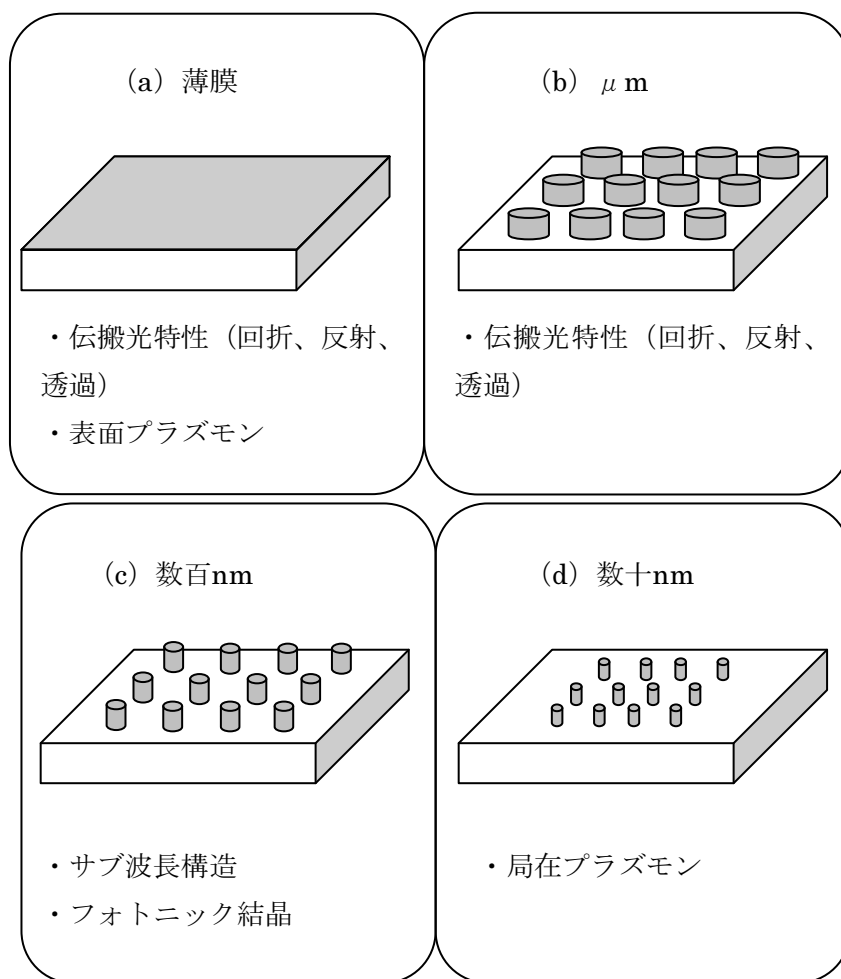


図2.1 可視光波長域で考えた場合の構造体サイズと光現象の関係を示す模式図。(a) 薄膜、(b) 数 μm オーダーのサイズからなる構造体、(c) 数百nmオーダーのサイズからなる構造体、(d) 数十nmオーダーのサイズからなる構造体。

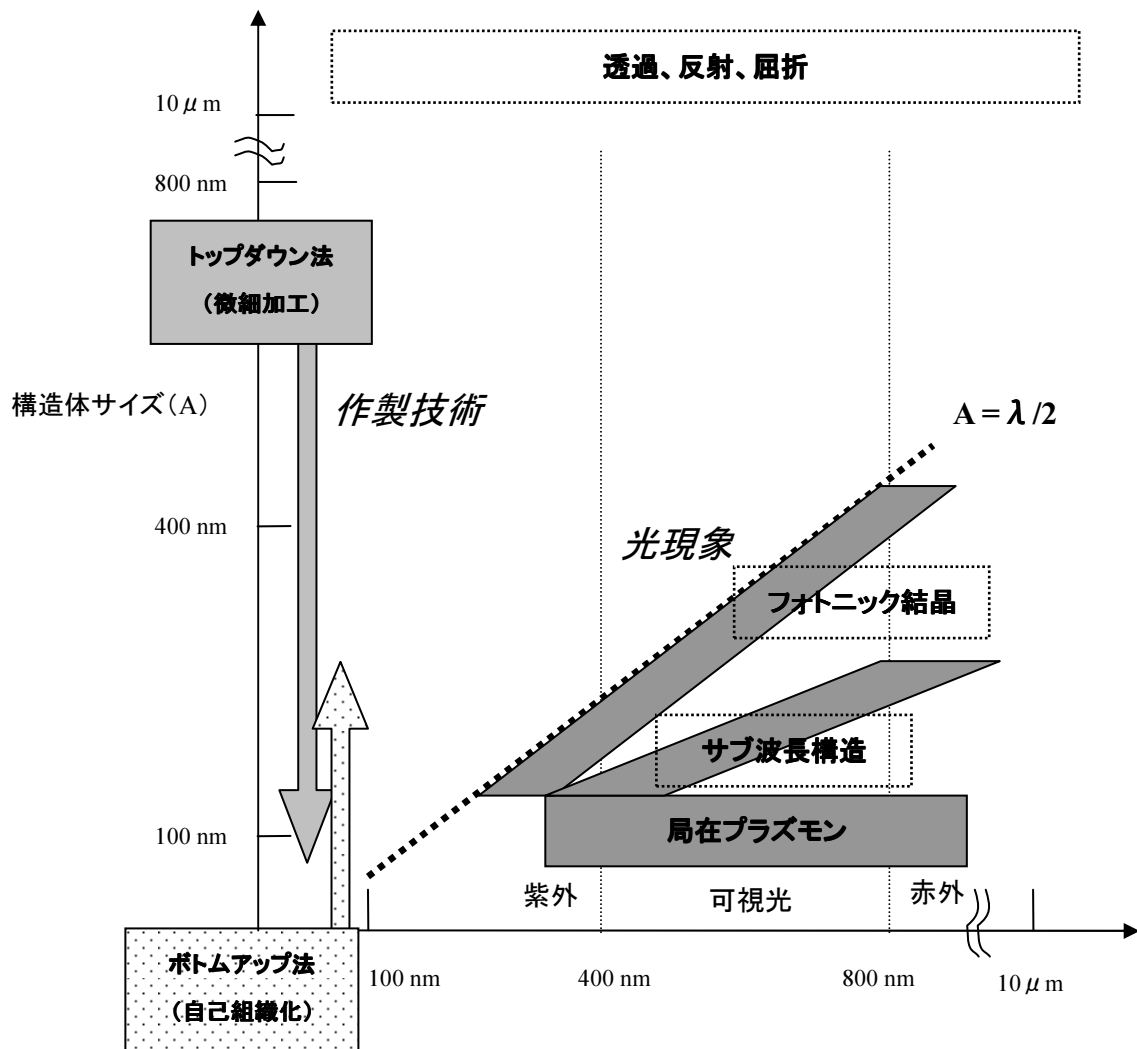


図2.2 光波長 (λ) と構造体サイズ (A) に対して、現れる光現象と作製技術の関係。構造体サイズが波長の半分程度の場合 ($A=\lambda/2$) で周期構造を形成する場合、フォトニック結晶としての光機能が生じる。さらに構造体サイズが小さい周期構造ではサブ波長構造としての光機能が生じる。構造体サイズが150 nm以下程度から局在プラズモン共鳴が生じる。作製技術に関しては、構造体サイズが大きい場合にはトップダウン法が広く利用され、構造体サイズが小さい場合にはボトムアップ法が広く利用される。

2.2 微細構造特有の光現象

電磁波の波長基準を可視光領域として考えた場合、構造体サイズが主に数百nmの場合に発現するフォトニック結晶、サブ波長構造による光現象と、構造体サイズが主に数十nmの場合に発現する局在プラズモン共鳴について述べる。

2.2.1 フォトニック結晶

フォトニック結晶は、光波長程度の周期構造を持つ構造物である。フォトニック結晶では、入射光は周期構造によりブラッグ回折を受け、回折した多光波が干渉する結果、光波が伝搬しえないフォトニックバンドギャップ（光の禁制帯）が存在する。元来、「フォトニック」は光を意味する言葉であるが、フォトニックバンドギャップは、原理的に可視光以外のあらゆる波長の電磁波に対して生じる。

図2.3をもとにフォトニック結晶の構造の概念を説明する。図（a）は基板上的多層膜の断面模式図である。多層膜は、高屈折材料と低屈折材料を交互に薄膜にて積層することにより特定波長域の波長を反射してフォトニック結晶となる。多層膜や回折格子によるブラッグ反射・回折を利用したものを一次元フォトニック結晶とよぶ。図（b）は二次元フォトニック結晶の例であり、平面上のホールからなる二次元周期構造の斜視図である。二次元フォトニック結晶においては、平面内の構造中の単位格子が反射波と屈折波を生み出し、これらが重なり合い、入射波を打ち消す。図（c）は、角材を格子状に積み上げた構造であり、三次元フォトニック結晶の例である。周期的な三次元構造は、三次元フォトニック結晶と呼ばれる。ダイヤモンド構造などの四面体配列やヤブロノバイト構造のほか、単分散微粒子の集合体（オパール結晶）などが挙げられる。

フォトニック結晶としての光機能を利用したデバイスとしては、光閉じ込め効果の利用では光導波路、光フィルターが挙げられる[1-3]。また、フォトニックバンドギャップの光周波数領域における特異な分散特性[4-6]を利用したデバイスとしては光分波器などが挙げられる。

フォトニック結晶の作製方法について述べる。一次元フォトニック結晶は多層膜が挙げられ、例えば、スパッタリングや蒸着による真空成膜法により作製できる。また、二次元フォトニック結晶は、フォトリソグラフィ技術などの微細加工技術により作製できる。三次元フォトニック結晶の作製方法としては、微細加工技術を基盤技術とした場合には、エッチングと成膜の繰り返しなど複雑なプロセスとなる。これは、高精度な構造物の作製には高水準の技術が要求され、コストの観点から量産には現実的ではない。そのような理由から、単分散性をもつ球形微粒子を自己集積により配列させたオパール結晶（コロイド結晶）は、三次元フォトニック結晶の簡易な作製法として注目を集めている[7-9]。コロイド液の溶媒が蒸発する際に毛管力により微粒子同士が引きつけ合い、自然と規則配列をする自己集積の現象を利用する。光学特性の観点から、単に微粒子集積物を形成させただけでは、不完全なバンドギャップとなるという課題がある。単分散粒子の材質として、シリカ

やポリスチレンなど比較的屈折率が低い材質に限られ、オパール結晶の基本配列である面心立方構造では高屈折材料の箇所の体積分率が比較的大きいため、強変調を示さないことによる。上記の課題から、より強変調を示す構造として、オパール結晶を反転させた構造である逆オパール構造（インバースオパール構造）が知られており、研究開発が進んでいる[10, 11]。オパール結晶から逆オパール構造に構造転換を行う際に微粒子間を充填する材料として、屈折率の高い材料を選択することにより、より強変調の構造を作製することができる。また、逆オパール構造のような空隙が構造単位となる周期構造は、オパール結晶と比較して、空気の体積分率が大きい。そのため、気体・液体の透過量や吸着量の測定には適した構造であり、センサとしての利用も検討されている[12]。

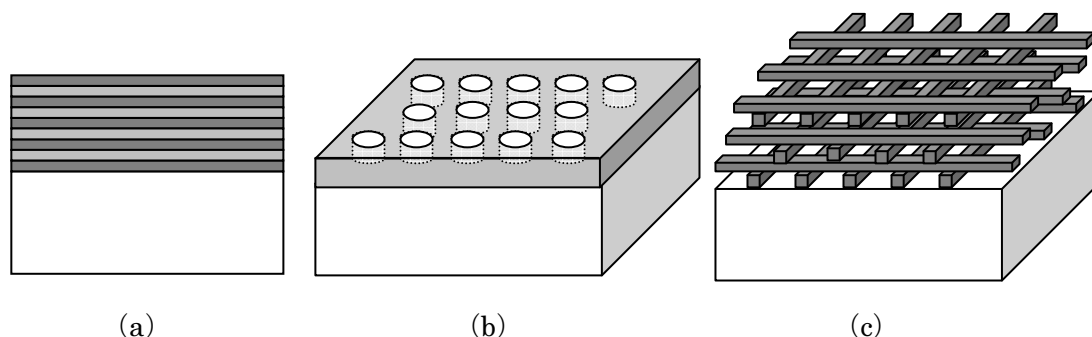


図2.3 フォトニック結晶における構造の概念を示す模式図。(a) 多層膜からなる一次元フォトニック結晶、(b) ホールからなる二次元フォトニック結晶、(c) 角材を格子状に積み上げた三次元フォトニック結晶。

2.2.2 サブ波長構造

サブ波長構造（Subwavelength Structure: SWS）は、光の波長より短い周期をもつ表面構造である。構造の周期が光の波長より短い場合、光に対してある屈折率をもつ媒質と等価になるため、用途に応じて構造を設計することで屈折率分布の制御や光学異方性の制御が可能である。微細構造において光に対する平均的な屈折率は、実効屈折率または有効屈折率と呼ばれる。また、実効屈折率は構造によって制御できることから人工屈折率とも呼ばれる。SWSは表面微細構造による光現象を利用しており、広義のフォトニック結晶と言える。

SWSでは、特定の波長や入射角度に対して強い反射や回折を生じさせることも可能である。構造の占有率を次第に変化させることによって実現する高効率回折素子[13]はその例として挙げられる。図2.4 (a) に高効率回折素子の模式図を示す。周期 G の回折格子の中に、占有率の異なるサブ波長周期 g の微細構造が含まれる。位置によって構造体の占有率を変化させることで周期 G をもつ有効屈折率の分布が形成される。光は主に屈折率の高い突起部内

を伝搬して屈折の効果を示さずに位相分布だけが生じる。大きな回折角度においても高い回折効率を得ることが可能である。

反射防止機能もSWSの代表的な機能である。円錐や四角錐の配列体を用意し、低屈折率薄膜を擬似的に実現する[14]。図2.4 (b) に示す反射防止構造においては、有効屈折率 n_{eff} は、空気の屈折率 n_0 から基板の屈折率 n_1 まで次第に変化する。光の反射は屈折率が急激に変化する境界面にて生じるため、屈折率が連続的に変化する構造を形成することにより、フレネル反射を抑制し、反射防止機能を示す。このような表面突起構造は蛾の眼において見られることからモスアイ (Moth eye) 構造と呼ばれる。

SWSの作製技術は微細加工技術を基盤技術としており、合成石英などのガラス基板表面に形成可能である。樹脂成形加工技術をより微細な構造にも適用できるようにしたナノインプリント技術の開発も進展しており、樹脂材料への展開も可能である。

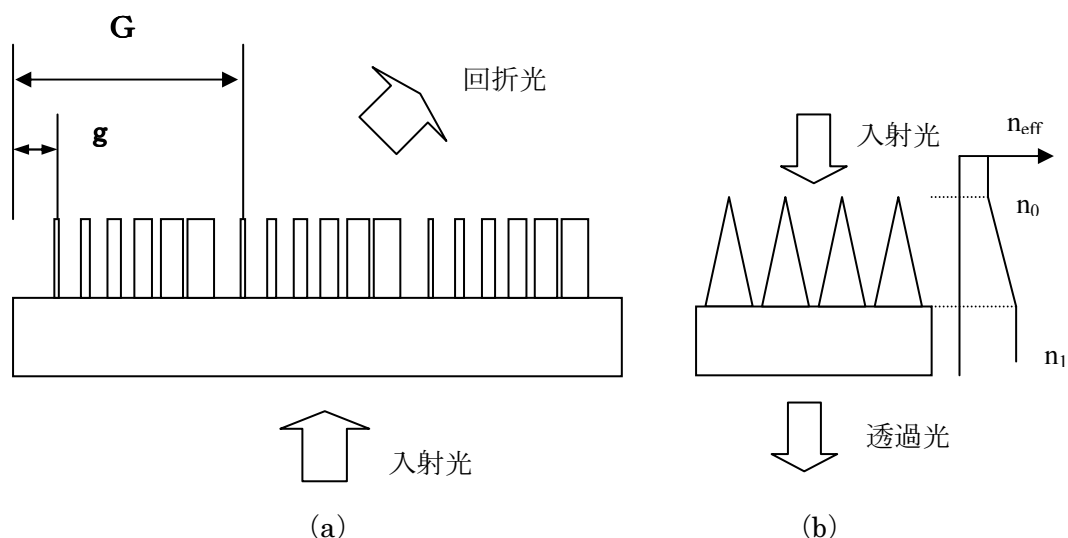


図2.4 サブ波長構造を示す断面模式図。(a) 高効率回折光学素子、(b) 反射防止構造。右図は、有効屈折率 n_{eff} が空気の屈折率 n_0 から基板の屈折率 n_1 まで次第に変化する様子を示す。

2.2.3 局在プラズモン共鳴

プラズモンは、薄膜平面に生じる表面プラズモンと、球などの曲面に生じる局在プラズモンに分類される。表面プラズモンは金属表面に伝搬光を直接照射しただけでは励起できないため、プリズムなどを用いた全反射減衰法 (Attenuated Total Reflection method : ATR法) が一般的に用いられる。図 2.5 に示すように、ATR 法には、プリズム・ギャップ・金属薄膜の構成からなるオットー配置と、プリズムに金属薄膜を直接付けたクレッチマン配置が知られている。1968 年に、オットー配置は Otto によって、クレッチマン配置は

Kretschman と Raether によって提案された。本論文では微細構造を用いた新規デバイス開発が主目的であることから、表面プラズモン共鳴に関しては割愛し、局在プラズモン共鳴を中心に述べる。

図 2.6 をもとに局在プラズモン共鳴の概念を説明する。図は誘電体中に存在する、金属材料からなるナノ構造体の表面に電子が局在する様子を示す。光の波長よりも充分小さい数十 nm サイズの金属構造体に対して光を照射すると、金属構造体と光電場の相互作用により、局所的に構造体周囲に光電場増強が生じる[15]。プラズモンは、金属構造体中の自由電子の集団であるが、金属構造体の表面に局在することから、この光電場増強を誘起する現象は局在プラズモン共鳴と呼ばれる。

可視光領域にて局在プラズモン共鳴が生じる材料として Au や Ag などの貴金属材料が利用される。局在プラズモン共鳴の共鳴振動数は、誘電率の虚部が $\cdot 2$ となる振動数で与えられ、Au や Ag では可視光領域にて条件を満たす波長が存在する。共鳴周波数 ω は、マクスウェルの方程式から求められ、微小球の場合にはミー散乱に帰着したドルーデ自由電子モデルより求められる。また、金属材料としては、貴金属材料が局在プラズモン共鳴を示すのに対し、磁性体では少なくとも可視光領域では表面プラズモン共鳴を生じる材料は知られていない。本論文では、金属材料として磁性体材料にも着眼し、詳細は第 6 章にて詳述する。

プラズモンの研究は、歴史が古く、1899 年の Sommerfeld のプラズモンによる電磁場の伝送[16]や、1902 年の Wood の表面プラズモンセンサー[17]にさかのぼる。プラズモン自体は古くから知られてきたが、これをデバイスに積極的に利用しようとした開発が近年進み、報告数が増加してきた。このような傾向が見られるのは、フォトニック結晶やサブ波長構造に関する研究の傾向と同様に、電子線描画を中心とした微細加工技術が格段に進歩した 1990 年代後半頃からである。プラズモン共鳴を制御してデバイスに応用する技術はプラズモニクスと呼ばれ、nm オーダーの構造体を扱うナノフォトニクス分野の中で特に注目されている。例えば、近接場光による局所的な電場増強効果を利用することで表面増強ラマン散乱 (Surface-Enhanced Raman Scattering : SERS) によるバイオセンシング利用や、高光効率太陽電池、熱アシスト記録による超高密度磁気記録媒体などへの利用が試みられている。

微小な金属構造体をさらに進展させた人工物質としてメタマテリアルがある。メタマテリアルは、物質を超えた物質という意味である。実用的な研究開発が始まったところであり、新たな光機能であるため期待は大きい。一般的に誘電率の平方根と透磁率の平方根の積が物質の屈折率に相当する。自然界に存在する物質では、誘電率、透磁率ともに正であり、屈折率も正である。このような物質は右手系媒質と呼ばれる。しかし、Au や Ag は可視光領域で負の誘電率をもつ。そのため、これらの物質では屈折率は負となり、左手系媒質と呼ばれる。これらの特異な構造体からなる周期構造を人工的に作製することにより、通常の物質では生じることがない電磁応答を生じさせることが可能となる。例えば、Shalaev らは、誘電体中の Ag の回転楕円体構造からなる周期構造に対して、可視光における遮蔽のシミュレーションを行い、プラズモンナノ構造にて光学迷彩が可能であることを示した[18]。これは、左手系媒質をスネルの法則に適用すると、屈折が入射側と同じ側に生じることを

利用している。メタマテリアルの応用として、マイクロ波制御技術や、波長限界を超えた分解能を示すスーパーレンズ、次世代光記録媒体などが期待されている。局在プラズモンやナノ磁性体に関する研究開発が進展することによってメタマテリアルの研究開発も進展すると予想される。

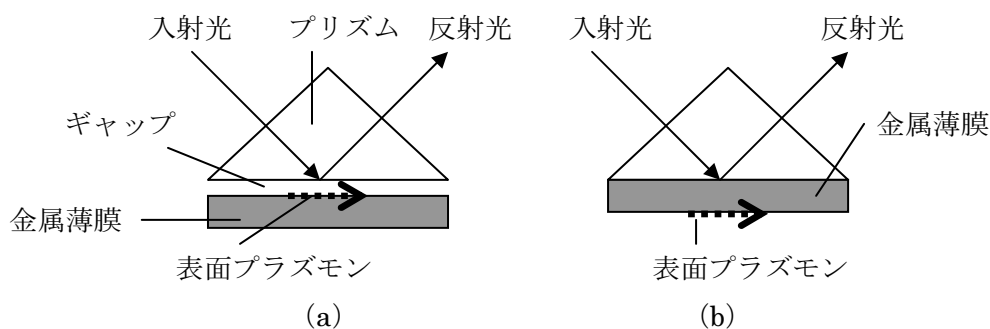


図2.5 表面プラズモン共鳴を励起する光学配置。(a) オットー配置、(b) クレッチマン配置。

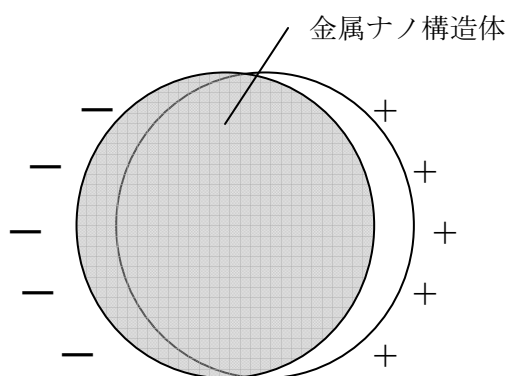


図2.6 局在プラズモン共鳴の概念を示す模式図。誘電体中に存在する金属材料からなるナノ構造体の表面に電子が局在する。

2.3 作製手法の比較

2.3.1 トップダウン法の概要

省エネルギー化、環境負荷低減を目指す社会においては、プロセス開発は最重要課題である。微細構造特有の光現象を利用するためには、可視光領域の波長が約380～780 nmであることから、構造単位が数百nmのオーダーであることが必要である。このような微小なサイズに対しても、高精度の作製技術が不可欠である。

微細構造を実際に作製するための手法を大きく分類すると、トップダウン法とボトムアップ法に分けられる。トップダウン法とは、電子線描画、フォトリソグラフィ技術、ドライエッチング技術を主とした微細加工技術のことを示す。構造体となる材料を基板上に成膜し、その後、エッチング技術により微細構造を作製することからトップダウン法と呼ばれている。主として、MPU (micro processing unit)、DRAM (dynamic random access memory)、フラッシュメモリなどに代表される半導体集積回路の高機能化を目的に半導体プロセスとして開発が進められてきた。現在も数十nmオーダーへのさらなる微細化が進められている。

トップダウン法には、基本的にリソグラフィの工程が含まれる。リソグラフィ技術とは、基板上の感光性材料（レジスト）に、光、X線、電子線などを照射することにより局所的にエネルギーを与えてレジストを変質させることにより潜像を得た後、現像液によるエッチング処理によりレジスト膜にパターンを生じさせる技術である。さらに広義では、パターン化されたレジストをマスクとして、その下側の材料、もしくは基板表面にレジストパターン形状を転写するまでの工程をリソグラフィと呼ぶ。リソグラフィの方法として、描画装置を用いて電子線や光線を走査してパターンを描画する方法と、露光装置を用いてマスクを原版としてパターンを投影転写する方法がある。

トップダウン法によるプロセスとして、電子線を利用した電子線リソグラフィについて図2.7に示す概略図をもとに説明する。まず、図 (a) に示すように、基板上にパターンとなる材料を形成する。無機材料であれば、スパッタリング法や蒸着法などの真空成膜技術が利用される。現在の成膜技術では、数nm～ μm にわたる厚みで、比較的容易に膜厚や表面性を制御した薄膜形成が可能である。次に、パターン材料の上に、スピコート法により、電子線レジスト材料を均一に塗布する。その後、図 (b) のように、電子線描画装置内で、プログラムされた所望のパターンとなるように電子線照射を行う。その後、現像液を用いて、電子線照射によるエッチング耐性変化を利用して図 (c) のようにパターンを得る。ここで、電子線を照射した箇所が現像液に対して溶解性が低下し、現像後に残るようなタイプのレジストをネガ型レジストと呼ぶ。逆に電子線を照射した箇所において、現像液に対する溶解性が増大し、除去されるタイプのレジストをポジ型レジストと呼ぶ。現像後、図 (d) のように、ベーキング等の硬化処理を経て、レジストパターンを元にパターン材料をエッチングする。最後に、図 (e) のように、エッチング後工程としてレジストを除去し、所望の材料からなるパターンを得る。

電子線描画装置では、高精度で試料を移動させる機構や、その位置を高精度で読み取る機能が特徴であり、これらが高精度なパターン描画を可能としている。しかし、電子銃室、電子光学鏡筒、試料室、試料交換室はすべて真空中に維持する必要があり、装置維持費用を費やしている。また、長い作製時間を要するため、生産性が悪いという課題が挙げられる。電子線による直接描画は最小数 μm 角の図形を並べて描く手法であるため、例えば、全体で数mm角の描画面積の場合においても数日間というような比較的長い描画時間を要する。

次に、露光装置について述べる。投影露光の解像度 R は以下のレイリーの式で与えられる。

$$R = k_1 \times \lambda / NA \quad (2.1)$$

ここで、 λ は露光波長、 NA は光学系の開口数、 k_1 はレジスト材料の解像性能やリソグラフィプロセスの制御性によって決められる比例定数であり、 k_1 ファクターと呼ばれる。また、焦点深度 D は以下の式で表される。

$$D = \pm k_2 \times \lambda / NA^2 \quad (2.2)$$

ここで、 k_2 は k_1 と同様に比例定数であり、 k_2 ファクターと呼ばれる。これらの式から、 R を高めるためには、 λ を小さくし、 NA を大きくすることが有効であることが分かる。ある一定の焦点深度を維持しようとする、短波長の光源を利用することが有効である。構造体サイズが数十～数百nmの場合には解像度、焦点深度の関係から電子線を利用せざるを得ない。また、構造体サイズが紫外線の回折限界よりも大きい場合、すなわち、主として μm オーダー以上のパターンサイズである場合には、電子線描画を用いて作製した元型をマスクとして、紫外線を照射するフォトリソグラフィ技術でも十分高解像のレジストパターンを得ることが可能である。フォトリソグラフィ技術においては基本的にマスクを用いた複製が可能であるため、多くの複製物を作製する場合に効果的である。

次に、エッチング技術について述べる。通常、エッチング工程において高解像パターンを得るためには、加工対象に対する反応性が高いガスをプラズマ化して加工を行うドライエッチングが利用される。プラズマは負電荷をもつ電子と正電荷をもつ電子が混在している状態を指し、ドライエッチングにおいては、プラズマ中の電子やイオンを介してエッチングに必要なエネルギーがパターン材料に与えられる。レジストマスクの転写性に関しては、レジストパターンをその下側のパターン材料に精度良く転写することが重要である。図2.7 (d) に示すように、パターン材料を垂直にエッチングすることが必要である。そのためには、レジストマスクのエッチング速度や、パターン材料の側壁方向へのエッチング速度に対して、より速いエッチング速度でパターン材料を深さ方向にエッチングする必要がある。しかし、エッチング時には、レジストも次第にエッチングされることから、パターン材料やエッチングガスの種類によってパターン材料のエッチング具合が異なる。エッチング選択性を高めるために、パターン材料とエッチングガスの適切な組み合わせが必要となる。例えば、Siには CF_4 などのフッ素系ガスや塩素系ガスが用いられる。また、 SiO_2 では CF_4 など、Alには CCl_4 などのガスが用いられる。反応性ガスによるエッチングが困難な場合には、Arなどの不活性ガスをイオン化して電界加速し、試料表面に衝突させることにより、物理的にエッチングを行う、Arイオンミリングの手法が用いられる。Arイオンミリングは、Arイオンが被エッチング材料の表面の原子層を弾き飛ばすという点で、スパッタリング成膜の方法と原理的には同じ現象が生じている。

ドライエッチングでは高い選択性をもつエッチングが可能のため、レジストマスクの形状を忠実に反映したパターン転写が可能である。そのため、 μm 以下のより微細なパターンを作製する際に主に利用される。しかし、電子線描画装置の場合と同様に、小さいパター

ン周期や高い作製精度が必要な場合には、高性能のエッチング装置を用意することが必要である。したがって、ドライエッチングは生産性やコストの観点では最適ではない場合がある。一方、生産性や低コストを最優先し、比較的高い精度を求めない場合には、薬液を用いたウェットエッチングが利用される。図2.8に、ウェットエッチングとドライエッチングにより作製される形状を比較するために、エッチングにより形成された形状の断面模式図を示す。ウェットエッチングでは、図 (a) に示すように、エッチングは深さ方向と横方向に等方的に行われる。そのため、エッチング液のまわり込みによるサイドエッチが生じ、マスク形状の正確な転写が困難である。Siの結晶学的なエッチング速度の違いを利用した面異方性エッチングは、ウェットエッチング技術の中でも特異な技術であり、第7章にて詳述する。ドライエッチングでは、図 (b) に示すように、エッチング条件を最適化すれば、パターン材料を垂直にエッチングすることが可能である。用途に応じて、ドライエッチングとウェットエッチングを使い分ける必要がある。

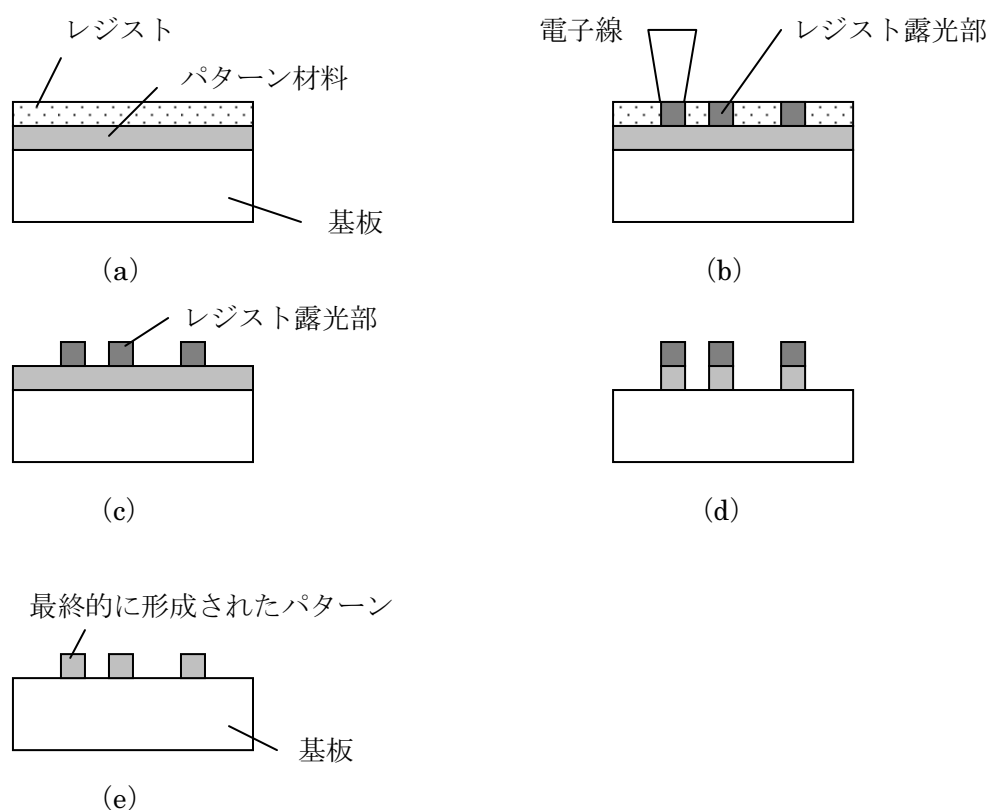
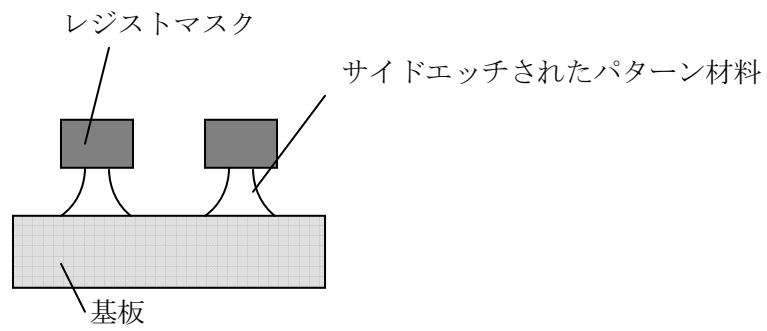
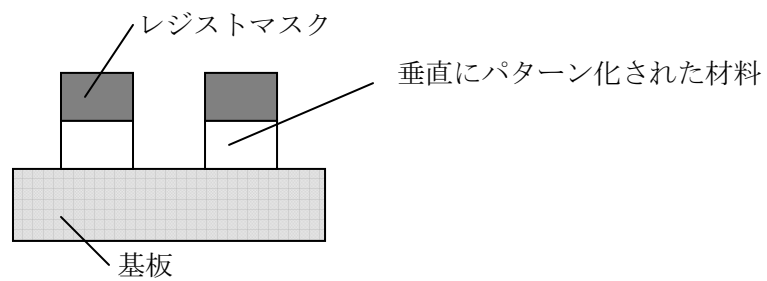


図2.7 電子線リソグラフィを例としたトップダウン法によるプロセスの概略図。(a) 基板上にパターン材料、およびレジスト材料を形成する。(b) レジスト材料に電子線を選択的に照射する。(c) 現像を行い、露光部以外のレジスト材料を除去する（ネガ型レジストの場合）。(d) レジストパターンに従い、エッチングガス等を用いてパターン材料をエッチングする。(e) レジストパターンを除去し、最終的に所望の材料のパターンを得る。



(a)



(b)

図2.8 エッチングにより作製されるパターン形状を示す断面模式図。(a) ウェットエッチングを用いた場合、(b) ドライエッチングを用いた場合。

2.3.2 ボトムアップ法の概要

トップダウン法は材料を除去して加工するのに対し、ボトムアップ法はこれとは逆の概念を用いた作製手法である。まず、パターンとなりうる素材を用意し、次にそれらを母材上に周期配列させることによって微細構造を形成する。素材を積み上げて構造を形成する概念であるため、ボトムアップ法と呼ばれている。ここで示す素材とは、同じ種類の高分子や、均一な大きさをもつコロイド粒子など性能が同じものである。母材は微細構造を保持する基板を示す。また、ボトムアップ法で利用される材料は熱揺らぎの影響を受けやすいものである必要がある。

ボトムアップ法は基本的に自己組織化を利用したプロセスである。自己組織化とは、熱揺らぎの中で複数の要素が時間とともに自発的に秩序化する過程を表す。さらに自己組織化において、ポテンシャル関数の平衡近傍となり、空間周期性を持つように、物理的な力が働く過程を自己集合と呼んでいる。特にコロイド粒子の自己集合は自己集積と呼ぶ。図 2.9に、ボトムアップ法によるプロセスの概略図として、自己集積の例を示す。図 (a) は、母材となる平坦な基板上に、素材となるパターン材料が集積する場合の断面模式図である。図 (b) はこれを上から見た図である。パターン材料はランダムではなく、熱ゆらぎを受けながら正方配列や最密充填構造のようになるべくエネルギーが低い規則配列に自発的に配列するという特徴がある。課題としては、平坦な基板を用いた場合には、規則的な三次元構造を得ることができない一方で、周期構造と非周期構造を組み合わせた構造を意図的に形成できないことが挙げられる。そのため、自己集合が行われる箇所を制御する技術が必要となる。例えば、図 (c) のように、あらかじめ凹凸パターンが施された基板を利用する。凹凸パターンをガイドとして、自己集積が行われる箇所を制御可能である。また、図 (d) のように、基板表面上に親水化・疎水化処理によるパターンニングを行う。親水性材料をパターン材料とした場合に、親水化領域のみに自己集積が行われることにより、パターン領域を制御できる。

素材のサイズについて説明する。可視光領域に対応するフォトニック結晶のような周期構造を形成するためには、パターン周期は 200~400 nm 程度である必要がある。ボトムアップ法にてこれらの周期をもつフォトニック結晶を作製するためには、素材として直径が 200~400 nm 程度の単分散微粒子を用いるのが適切である。ここで、単分散微粒子とは粒子径がほぼ均一に揃った微粒子のことを示す。最も代表的な微粒子フォトニック結晶は、コロイド液中の単分散微粒子が自己集積する利用し、最終的に溶媒を乾燥させたオパール結晶が挙げられる。微粒子の周囲が空気であるものはオパール結晶、溶媒を乾燥させずに残したままの状態であるものは、コロイド結晶と呼ばれる。これらは、自然界にも存在するため広く知られているが、自己集積を利用して人工的に作製することも可能である。重力による粒子の沈降堆積の利用や、溶媒の蒸発に伴う毛管力の利用のほか、粒子分散液中での粒子間の静電反発を利用するといった方法を用いる。粒子径が揃った微粒子を用意するのは容易ではなく、粒子径を揃えやすい材料の種類は限定される。ゾルゲル法により形

成されるシリカや、乳化重合によるポリスチレンなどは良好な単分散性をもつ微粒子を得ることができる。また、チタニアや硫化亜鉛においてもある程度の単分散性をもつ微粒子を得ることができる。単分散性の指標は標準偏差変動係数（Coefficient of Variation : CV 値、標準偏差÷平均粒子径×100（%））によって表され、この値が 10 %以下である場合に一般的に単分散粒子であると言われる。微粒子を規則配列させてフォトニック結晶として利用するためには、結晶内に欠陥が生じないことが重要であることから、可能な限り小さい CV 値の微粒子が必要であり、5 %以下が好ましい。

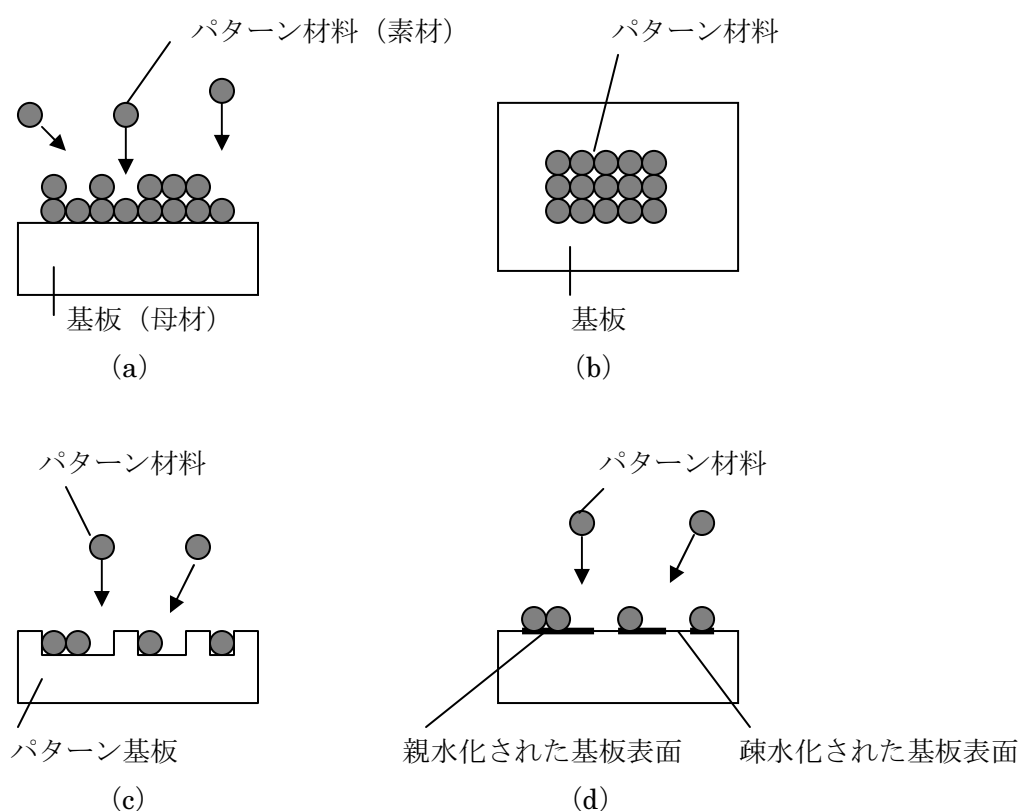


図2.9 自己集積によるプロセスを示す模式図。(a) 母材である平坦な基板にパターン材料となる素材が集積する場合の断面図。(b) (a) にてパターン材料が正方配列をした場合の上面図。(c) パターン基板を利用した場合の断面図。基板上的パターンがガイドとなり、自己集積を制御する。(d) 基板上に親水化・疎水化処理が施された基板を用いた場合の断面図。パターン材料がその影響を受け、集積する箇所が制御される。

2.3.3 熱リソグラフィ技術の概要

電子線描画による微細構造作製では極めてコストと時間を要するのに対し、熱リソグラフィ技術はそれらの課題を打破する技術として近年注目されている。光を用いてパターン化するフォトリソグラフィと対比して、集光されたレーザ光により発生する局所的な熱を利用してパターン化する技術であるため、熱リソグラフィ（ヒートモードリソグラフィ）技術と呼ばれている。熱リソグラフィ技術では、必ずしも真空装置を必要としないため、低コストプロセスである。真空装置を要し、高コストな電子線描画装置とは対照的である。熱リソグラフィ技術は、トップダウン法の低コストプロセスとみなすことができる。レーザのもつ指向性、集光性、短パルス性といった特徴を上手く利用したプロセスである。熱リソグラフィ技術の特徴は第5章にて詳述する。

図2.10の概略図をもとに、プロセスについて説明する。熱に対して反応した領域がパターンとして残るネガ型材料をレジストとして用い、所望のパターン材料へのリソグラフィまで行うプロセスを例とする。まず、図（a）のように、基板上にパターン材料、および、レジスト材料を形成する。次に、図（b）に示すように、対物レンズにより集光したレーザ光をレジスト材料に選択的に照射する。さらに、図（c）に示すように、現像を行い、熱反応部以外のレジスト材料を除去する。ここで、レジスト材料がレーザ光を吸収し、反応する材料である場合について示しているが、レジスト材料がレーザ光を吸収しない材料である場合には、レジスト材料の下側に光吸収層を別に設ける必要がある。その後、図（d）に示すように、パターン材料をエッチングし、レジストパターン形状を転写する。最後に、図（e）に示すように、レジストパターンを除去することによって所望のパターンを得る。レジスト材料は無機材料を利用でき、ハードマスクとして高いエッチング選択性を示す。

本研究では、光吸収層とパターン層の両方の機能をもつ材料を用い、最終的に微細構造を作製する独自技術開発を行った。

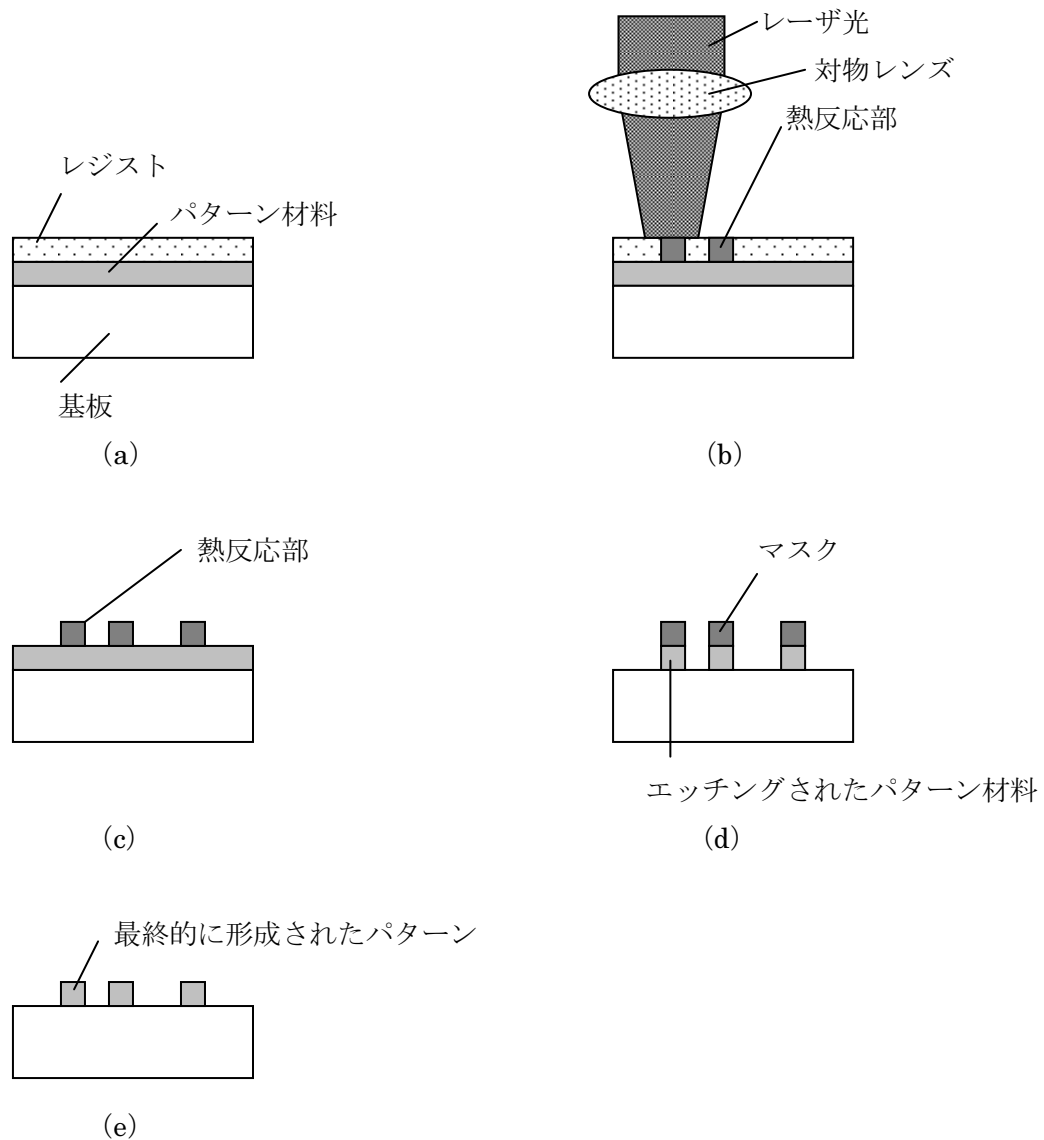


図 2.10 熱リソグラフィプロセスを示す断面模式図。(a) 基板上にパターン材料、および、マスクパターンとなるレジスト材料を形成する。(b) 対物レンズにて集光したレーザ光をレジスト材料に選択的に照射する。(c) 現像を行い、熱反応部以外のレジスト材料を除去する。図はネガ型レジストを用いた場合である。(d) エッチングガス等を用いてレジストパターンに従ってパターン材料をエッチングする。(e) レジストパターンを除去し、最終的なパターンを形成する。

2.4 微細構造光学素子の設計手法

原理が明瞭な光学素子の開発プロセスにおいては、設計、作製、評価の結果を相互にフィードバックしながら、光デバイスとして最終的に作り込む。しかし、本論文では、初期的な研究開発段階にあることと、作製技術と評価技術に関して重点的に開発を行ったため、設計技術については基本的な事項のみ述べる。

微細構造による光学素子の設計には、以下の方法が一般的に利用される。

- (1) 有効屈折率を用いた方法
- (2) 厳密結合波解析法 (**rigorous coupled wave analysis: RCWA**) を用いた方法
- (3) 有限差分時間領域法 (**finite difference time domain: FDTD**) を用いた方法

(1) の有効屈折率を用いた方法は、最も簡易な方法である。材料の体積分率から求めた有効屈折率を透過、もしくは反射の式にて用いることにより近似解を求めることができる。しかし、どの程度の構造であれば散乱や回折が生じないかを解析できないという課題がある。(1) の方法は、第6章における透過率計算、およびファラデー効果の計算において利用した。

(2) のRCWA法[19-21]は、素子での光伝搬のモード計算となり、厳密波はモードの展開数で決まることから計算時間は比較的早いという特徴がある。解析モデルは簡単である必要があり、周期的な構造の計算には適する。

(3) のFDTD法は、巨視的なマクスウェル方程式に基づいた手法である。電磁場を空間的に離散化し、同様に離散化された時間軸上を、微分を差分近似したマクスウェル方程式を用いて1ステップずつ時間推進計算を行うことで電磁場の時間発展を計算する。FDTD法では、構造物の形状に関する制限がほとんどなく、異方性物質も比較的容易に扱うことができることから局在プラズモンのシミュレーションでは広く利用されている。

(2) および (3) は厳密解を用いる際に有用であるが、モデルによっては計算時間を要するという課題がある。必要な計算精度を考慮して設計手法を選択する必要がある。

2.5 まとめ

微細構造に特有の光現象として、フォトニック結晶、サブ波長構造、局在プラズモン共鳴について原理を中心に述べた。特定波長に対して構造体のサイズが変わると異なる光現象が現れる。光が入射される対象が薄膜の場合、もしくは構造体のサイズが数 μm オーダーの場合には、伝搬光特性が見られる。微小構造体のサイズが数百 nm オーダーの場合には、フォトニック結晶やサブ波長構造と呼ばれる現象が生じる。構造体サイズが数十 nm の場合には局在プラズモン共鳴などが生じる。

また、微細構造を形成するための作製手法の観点からトップダウン法、ボトムアップ法、熱リソグラフィ技術について述べた。微細構造特有の光現象を可視光領域にて利用するためには、構造単位が数百 nm 程度であることが必要である。トップダウン法は、電子線描画、フォトリソグラフィ、ドライエッチングを主とした微細加工技術である。構造体となる材

料を基板上に成膜した後、エッチング技術により微細構造を作製する。ボトムアップ法は、基本的に自己組織化を利用したプロセスである。特にコロイド粒子の自己集合である自己集積は、微粒子フォトニック結晶の作製などに利用されている。ボトムアップ法は省エネルギー化、環境負荷低減の観点からは優れる。熱リソグラフィ技術は集光されたレーザ光によって発生する局所的な熱を利用し、低コストで加工が可能なトップダウンプロセスであると言える。

第2章の参考文献

- [1] M. Meier, A. Mekis, A. Dodabalapur, A. Timko, R. E. Slusher, J. D. Joannopoulos and O. Nalamasu: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 7 (1999).
- [2] S. Noda, M. Yokoyama, M. Imada, A. Chutinan and M. Mochizuki: *Science* **293**, 1123 (2001).
- [3] Y. Akahane, M. Mochizuki, T. Asano, Y. Tanaka and S. Noda: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1341 (2003).
- [4] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato and S. Kawakami: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1370 (1999).
- [5] T. Ochiai and J. Sanchez-Dehesa: *Phys. Rev. B*, **64**, 245113 (2001).
- [6] T. Prasad, V. Colvin and D. Mittleman: *Phys. Rev. B*, **67**, 165103 (2003).
- [7] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturum and D. J. Norris: *Nature* **414**, 289 (2001).
- [8] B. H. Juarez, M. Ibisate, J. M. Palacios and C. Lopez: *Adv. Mater.* **15**, 319 (2003).
- [9] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. Colvin: *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [10] H. S. Sozuer, J. W. Haus and R. Inguva: *Phys. Rev. B*, **45**, 13962 (1992).
- [11] K. Busch and S. John: *Phys. Rev. E*, **58**, 3896 (1998).
- [12] B. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chanbanis, N. Coombs, D. E. Williams and G. A. Ozin: *Adv. Mater.* **13**, 1468 (2001).
- [13] M. E. Warren, R. E. Smith, G. A. Vawter and J. R. Wendt: *Opt. Lett.*, **20**, 1441 (1995).
- [14] S. J. Wilson and M. C. Hutley: *Optica Acta*, **29**, 993 (1982).
- [15] H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki and K. Miyano: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1826 (2002).
- [16] A. Sommerfeld: *Ann. d. Phys. Chem.* **67**, 233 (1899).
- [17] R. W. Wood: *Philos. Mag.* **4**, 396 (1902).
- [18] R. A. Shelby, D. R. Smith and S. Schultz: *Science* **292**, 77 (2001).
- [19] H. Kogelnik: *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969).
- [20] M. G. Moharam and T. K. Gaylord: *J. Opt. Soc. Am.*, **71**, 811 (1981).
- [21] L. Li and C. W. Haggans: *J. Opt. Soc. Am. A*, **10**, 1184 (1993).

第 3 章 微細構造光学素子評価技術

第 3 章では、微細構造が基板表面に形成された試料の評価方法について述べる。

3.1 背景と目的

光学素子の開発過程では、作製した試料特性を評価し、作製工程にフィードバックする必要がある。作製技術と同様に、評価技術においても技術蓄積や独自の技術開発が必要である。例えば、電子線描画を用いていくつかの作製条件における透過率の傾向を調べる実験では、平行光測定ではスポット径が数mm程度であるため、スポット径以上の描画領域が必要である。しかし、各作製条件における試料を数mm角単位で作製には作製時間を要し、効率的ではない。透過率測定においてスポット径を絞った顕微分光法を用いるなど、評価技術における工夫が必要である。また、微小領域のファラデー効果を測定する装置は、世の中では開発されていない。そのような場合には独自に評価装置を開発する必要がある。

本章の構成を以下に述べる。3.2節にて光の性質として重要な偏光について説明する。3.3節にて透過率測定について述べる。本論文にて利用した評価手法・装置のほか、特に顕微分光について述べる。3.4節では微小領域の磁気光学効果について述べる。3.5節では独自に開発した顕微型ファラデー効果測定装置について述べる。

3.2 光の性質としての偏光

微小構造体が二次元面内に配列した場合では、構造体の大きさ、周期などの幾何学的情報がいかなる角度からも等しくなるということはない。そのような二次元配列体に対して、光をプローブとして特性を調べる場合には、自然光のような非偏光よりも偏光を利用する方が適切である。偏光は電場がある向きに空間的に偏った光であり、幾何学的情報の判別に有用である。

光は電磁波であり、電場と磁場が振動しながら伝搬するが、光学分野においては一般的に電場成分に着目する。電場成分の振動によって、偏光は、直線偏光、円偏光、楕円偏光に区別される。直線偏光は電場の振動方向を含む面が一つに特定され、直線偏光の向きとは電場の振動の向きを示す。また、電場が時間とともに回転するような偏光を楕円偏光と呼ぶ。楕円偏光の中で、直交する 2 つの方向 (X 方向と Y 方向) の電場ベクトルの振幅が等しく、位相が 90° ずれているとき、円偏光となる。

入射光が試料面で反射される場合、光の電場の振動方向により P 偏光 (P は parallel) と S 偏光 (S は senkrecht) に区別される。界面の法線ベクトルと入射光の波動ベクトルを含む面が入射面と定義される。P 偏光においては、電場の振動方向は入射光と反射光において同一平面内にある。一方、S 偏光においては、電場の振動方向が入射面に垂直である。S 偏光は、電界成分が入射面に対して横向きという意味から TE 波 (Transverse Electric Wave) と呼ばれる。P 偏光は、磁界成分が入射面に対して横向きという意味で TM 波 (Transverse

Magnetic Wave) と呼ばれる。

偏光子について説明する。非偏光である光源から直線偏光を取り出すためには偏光子が利用される。偏光子は光源の前に置かれ、検光子は光検出器の前に置かれる。直線偏光を取り出すという点では、偏光子と検光子の機能は同じであるが、それぞれ役割が異なるために区別される。偏光子の性能としては、透過率のほか、消光比が挙げられる。消光比は、取り出される直線偏光とそれと直交する電場振動方向の光との強度比である。

市販されている主な偏光子について説明する。まず、偏光フィルムをガラスで挟みこんだ偏光板が広く利用されている。消光比は $10^{1\sim2}$ 程度であるが、比較的安価であることから液晶ディスプレイの光学システム内などで利用されている。また、消光比が $10^{4\sim5}$ 程度の偏光子としては、方解石のような光学異方性を示す結晶を利用するものがあるが、これらは一般的に高価である。結晶を利用した例として、グラン・テーラープリズムでは、プリズムを 2 つ組み合わせ、プリズム間の媒質を空気としたエアギャップ構造により、非偏光から特定方向の直線偏光を取り出すことが可能である。平板型光学素子の例として、アルミニウムなどの金属細線が周期的に配列した、ワイヤグリッド素子も偏光子として利用されている。ワイヤグリッド素子の消光比は $10^{2\sim3}$ 程度である。

3.3 透過率測定

本論文において利用された顕微分光装置、および平行光を用いた透過率測定装置について述べる。

3.3.1 透過率測定における課題

透過率測定装置の測定精度を高く保つために、測定光の平行度、および強度が必要とされる。平行度が低いと迷光が生じ、強度が低いと統計誤差が大きくなるためである。一般的に、平行な入射光を用いた透過率測定では分光光度計が用いられる。本研究では第 5 章にて分光エリプソメーターの透過率測定モードにより偏光透過率を測定した。

透過率測定では、所望の領域以外からの迷光を検出しないようにする必要がある。そのためには、測定光のスポットサイズよりも測定領域が充分大きい必要がある。分光光度計では測定光の平行度を保とうとするとビーム径が通常数ミリメートル以上必要である。ピンホールなどにより入射光のスポット径を小さくした場合でも、回折限界による制限や光強度との兼ね合いから 1~2 mm 程度が限界である。そのような理由から、分光光度計を用いた測定では数 mm 以上の測定領域を用意する必要がある。

次に、微細構造プロセスの観点からの課題を述べる。電子線描画は電子線を走査させる手法であるために複雑かつ微小な形状の加工に有効であるものの、試料作製の作業効率が低いという課題がある。また、描画時間が長い場合には描画開始時と終了時の電子線強度が変化することがある。そのため、サイズ効果を調べる実験では数 mm 角単位の加工領域をもつ試料は作製精度の観点からも好ましくない。

3.3.2 顕微分光概要

顕微分光装置は、対物レンズによって入射光を絞り、所望の領域のみからの透過光を検出する装置である。対物レンズの倍率を変更することにより測定領域を調整可能である。基本的な装置の仕組みは光学顕微鏡と同じであるが、顕微分光装置では分光器が付属されている。透過光を分光して各波長の強度を測定することで、分光光度計と同様に分光透過率を取得することができる。しかし、測定に平行光を用いた分光光度計と異なり、顕微分光装置では厳密には垂直入射以外の入射光成分も含まれるため、斜め入射測定には不適である。図 3.1 に、2つの対物レンズを用いた構成からなる顕微分光装置の概念模式図を示す。測定手順として、まず、接眼レンズからの観察や CCD カメラを用いた観察によって測定点にスポットの位置合わせを行う。上側の対物レンズによって集光された入射光が試料を透過する。下側にも対物レンズを配置することで所望の領域のみから透過光を検出する。偏光角度を調整可能な偏光子や検光子を、光路中に適時挿入することで偏光透過率測定も可能である。測定用ソフトウェアにより、測定から透過率算出までを電子制御できる。

他の顕微分光装置では、入射側に対物レンズを設けずに平行光を入射し、試料からの光を対物レンズで集光する構成の装置もある。透過光学系に加え、反射光学系も組み合わせた構成とし、測定ごとに光学系を切り替えることによって透過率と反射率を測定可能な装置もある。測定する光学特性に応じた装置選択が必要である。

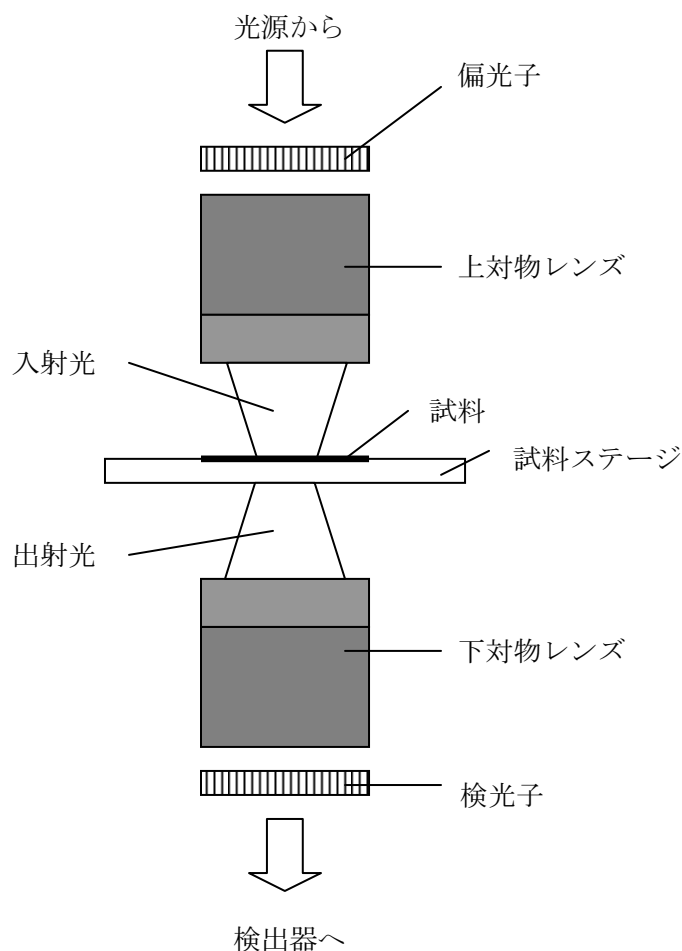


図 3.1 対物レンズを用いた顕微分光装置の透過率測定の様式図。上対物レンズ、下対物レンズを用いた構成である。

3.3.3 本論文の顕微分光装置

表 3.1 に、本論文において用いた透過率測定装置の特徴を示す。顕微分光装置 2 種類と、平行光による測定（分光エリプソメーターにおける透過率測定モード）である。

図 3.2 に、第 6 章において偏光依存性のある微細構造の透過率測定において利用した顕微分光装置（液晶セルギャップ測定装置、オーク製作所製、TFM-120）の外観写真を示す。この装置では、透過率と反射率が測定可能である。測定用光源は 1 つのハロゲンランプであり、試料に対して、上側から垂直に光が入射する。透過光測定においては、試料を透過した光が下側の光検出器で検出される。反射光測定においては、試料から反射された光が上側の光検出器で検出される。偏光子、検光子ともに、可視光領域にて $10^4 \sim 5$ 程度の消光比をもつグラントムソン・プリズムを偏光子として用いているため、高精度な偏光特性計測が可能である。測定時は、照明などの試料部以外からの光が検出器に入ることによりノイズとなることを防止するために、暗幕内で測定を行った。

表 3.1 透過率測定装置の特徴。(a) 顕微分光測定、(b) 平行光測定。

(a)

装置名、型式	顕微偏光光度計 TFM-120	顕微分光装置、MCS501
メーカー	オーク製作所	Carl Zeiss Jena GmbH
光源	ハロゲンランプ	ハロゲンランプ
測定波長	400～800 nm	400～1000 nm
測定スポットサイズ	120 μm (対物レンズ 5 倍時)	80 μm (対物レンズ 5 倍時)
偏光状態	偏光	非偏光
透過率測定下限	約 0.1 %	約 0.1 %
備考	偏光子、検光子手動回転	積算測定可能

(b)

装置名、型式	分光エリプソメーター M2000DI
メーカー	ジェー・エー・ウーラム・ジャパン
光源	ハロゲンランプ、重水素ランプ
測定波長	193～1700 nm
測定スポットサイズ	約 4 mm
偏光状態	偏光
透過率測定下限	約 0.1 %
備考	偏光透過率測定モードの利用可能
	積算測定可能

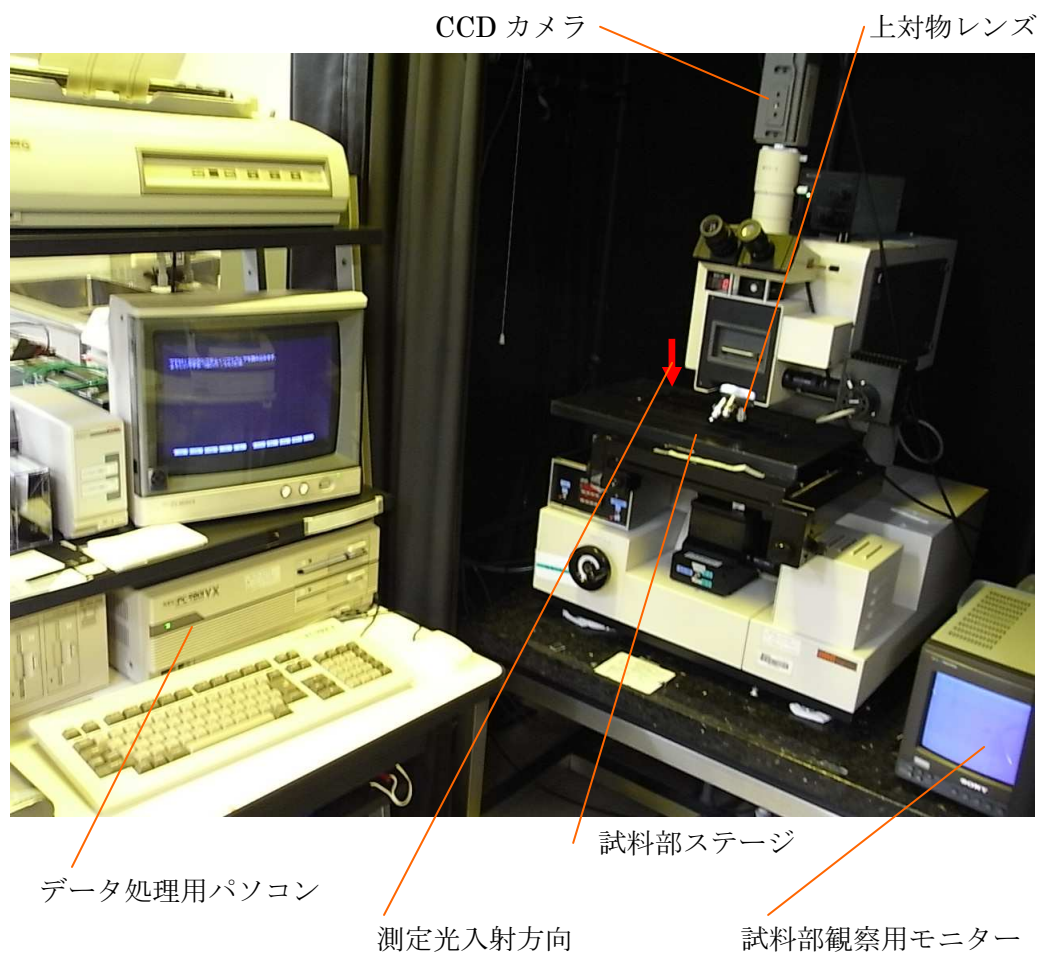


図 3.2 顕微分光装置装置（オーク製作所製、TFM-120）の外観写真。

図 3.3 をもとに、非偏光による顕微分光装置 (Carl Zeiss Jena GmbH 製、MCS501) について説明する。第 4 章にて偏光依存性がほぼ生じないフォトニック結晶の測定に利用した。基本的な装置構成は、顕微鏡部 (Axioskop 2 plus) とソフトウェア (Aspect Plus) から成る。透過光測定では試料ステージの下側から光は入射する。透過光視野絞り環、ユニバーサルコンデンサによってサイズを調整され、試料ステージ上の試料に入射する。対物レンズによって特定領域内からのみの集光された光が検出される。対物レンズ倍率 5 倍利用時ではスポット径は約 $80 \mu\text{m}$ である。対物レンズ倍率 10 倍利用時ではスポット径は約 $40 \mu\text{m}$ である。対物レンズ倍率 20 倍利用時では、スポット径は約 $20 \mu\text{m}$ である。

分光エリプソメーター (ジェー・エー・ウーラムジャパン製、M2000DI) の透過率測定モードについて説明する。第 5 章にて cm オーダーからなる微細構造領域が比較的広い試料に対する偏光透過率測定に利用した。光源は重水素ランプ (波長: $193 \sim 300 \text{ nm}$) とハロゲンランプ (波長: $300 \sim 1700 \text{ nm}$) からなり、紫外・可視・赤外領域で測定可能である。広い波長域の偏光透過率測定が可能のため、この装置を選定した。装置の光学系としては、試料からの反射光を Si ミラーによって反射光 (波長: $193 \sim 1000 \text{ nm}$) と透過光 (波長: $1000 \sim 1900 \text{ nm}$) に分離し、反射光を折り返しミラーによって光ファイバーに折り返す。透過率測定では、光源からの出射光が直線的に光検出器に入るように、光源、および光検出器の位置を調節した。そのような光路中に光に対して試料を垂直に配置した。

分光エリプソメーターについて補足する。分光エリプソメーターの汎用的な用途は材料の光学定数測定である。本論文における光学定数は分光エリプソメーターを利用して測定した。偏光解析では、まず、斜め入射における試料からの反射光の P 偏光および S 偏光の位相差 Δ 、および振幅比 Ψ を求める。その後、光学定数の波長依存性についてモデルを仮定することにより、物質の光学定数である複素屈折率 ($N \equiv n \cdot ik$ 、 n は屈折率、 k は消衰係数) の実部 n 、虚部 k 、および複素誘電率 ϵ ($N^2 \equiv \epsilon$ 、 $\epsilon \equiv \epsilon_1 - i \epsilon_2$) の実部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2 を導くことができる[1]。

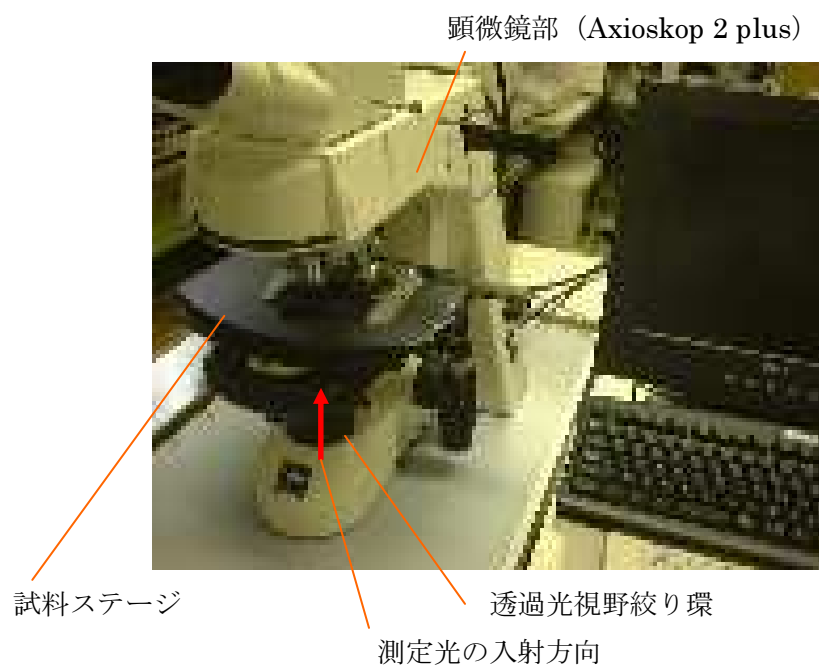


図 3.3 顕微分光装置（Carl Zeiss Jena GmbH 製、MCS501）の外観写真。

3.4 微小領域の磁気光学効果

3.4.1 磁気光学効果

磁界中で磁化される物質のことを磁性体と呼び、磁性体には、強磁性体、常磁性体、反磁性体がある。強磁性体は、隣り合うスピンの向きが同一の向きであり、大きな磁気モーメントをもつ。材料としては鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) に代表され、外部磁場の中でなくても磁力をもつことができる。また、常磁性体では、外部磁場が無い場合には磁化を持たないが、磁場を印加すると弱い磁化を示す。反磁性体では、磁場を印加した際に磁場と逆向きに磁化される特性をもつ。

磁気光学効果は、物質の磁氣的性質が偏光に及ぼす効果によって発現し、光と磁場の相互作用により生じる現象である[2]。透過光に及ぼす効果をファラデー効果と呼び、反射光に及ぼす効果をカー効果と呼ぶ。カー効果に関しては、電気光学効果と区別して磁気カー効果とも呼ばれる。これらは磁場、または磁化により変化し、磁気光学効果を積極的に利用したデバイス例としては光磁気ディスクやアイソレーターがある。

磁気光学効果は、光学活性と呼ばれる性質の一つである。光学活性は、旋光性と円二色性からなる。旋光性は、光の偏光面が物質の透過後に回転する性質である。ブドウ糖、酒石酸など、磁界を印加しなくても自然と旋光性を示す物質もある。また、円二色性は右円偏光と左円偏光の吸光度の違いから生じる性質であり、例えば、直線偏光が入射しても楕円偏光になる現象が生じる。旋光性と円二色性は互いに独立ではなく、クラマース-クローニヒの関係式という分散関係をもつ。磁気光学効果は、磁界または磁化の存在によって生じるものであり、旋光性や円二色性を磁界によって制御する効果であると考えられる。ファラデー効果では、磁気旋光角をファラデー回転角 θ_F 、円二色性に対応する楕円率（楕円の短軸、および長軸長さの比の逆正接 (\tan^{-1})）をファラデー楕円率 η_F として表す。理論的には、旋光性、および円二色性は、誘電率テンソルの非対角成分から生じることがマクスウェルの方程式より説明できる。

磁気光学効果の具体的な測定方法は、直交偏光子法、回転検光子法、振動偏光子法、ファラデーセル法、円偏光変調法（光学遅延変調法）がある[2]。直交偏光子法、および回転検光子法は簡便な手法として知られる。また、ファラデーセル法、円偏光変調法は高感度な測定法として知られる。

3.4.2 ファラデー効果

透過光における磁気光学効果であるファラデー効果についてさらに詳しく述べる。ファラデー効果は 1845 年にマイケル・ファラデーにより発見された。光の進行方向と磁界とが同一直線上にあるときにはファラデー配置とよび、磁界が小さいとき、磁気旋光角（ファラデー回転角）は、試料の厚さ l 、磁界の強さ H に比例する。この比例定数はヴェルデ定数と呼ばれる。マクスウェルの方程式において、誘電率テンソルをもつ媒質中を光が伝搬する式を解くことでファラデー効果を説明できる。誘電率テンソルの非対角成分 ε_{xy} の存在

により物質の左右円偏光に対する応答の違いが生じ、旋光性、および円二色性が生じることが導き出される（参考に誘電率テンソルの対角成分は ϵ_{xx} と記す）。また、光の進行方向と磁界とが直交する配置であるときにはフォークト配置とよび、コットン・ムートン効果として知られる複屈折が生じる。

磁性薄膜などを対象とした、一般的な磁気光学効果測定装置は市販されている。測定対象や測定波長などによって適した仕様の装置を選定する。

3.4.3 微小領域の磁気光学測定

市販の磁気光学効果測定装置では、測定する入射光の大きさが通常数ミリメートル以上である。そのため、前述の透過率測定の課題と同様に、それ以上の試料領域を用意する必要がある。微小領域の磁気光学測定を行うためには、透過率測定の場合と同様に、対物レンズを用いて入射光を絞る方法が有効である。

微小領域に対して、反射光の磁気光学効果であるカー効果を測定する装置は市販されている。例えば、ネオアーク社からマイクロカー効果測定装置として販売されている。しかしながら、微小領域対応のファラデー効果測定装置は販売されていない。その理由として、比較的大きい磁気光学効果を示す Fe、Ni、Co などの強磁性体は高い反射率をもつ材料が多いことが一因である。一方、ファラデー効果では、透過光を検出することになるが、強磁性体の透過率は比較的低く、そのため信号のノイズが大きくなる。そのように微弱な磁気光学信号に対して測定精度の高いファラデー効果測定装置を用意するには精密な光学調整が必要であることも挙げられる。

3.5 微小領域測定用顕微型ファラデー効果測定装置の構築

微小領域の磁気光学効果測定を行うために、顕微型のファラデー効果測定装置を構築した。光学系および、信号処理系レイアウトを図 3.4 に示す。測定装置の外観写真を図 3.5 に示す。信号処理を行うための電気機器の外観写真を図 3.6 に示す。

3.5.1 顕微型ファラデー効果測定装置の光源および光路

光源について述べる。白色光源を用いた場合には分光器と組み合わせることで分光特性を得ることができるが、光強度は弱く、精度のよい測定は難しいと推測される。したがって、光源は指向性の良いレーザを用いた。レーザを用いた場合、基本的に単波長となるため、目的に沿った発振波長を選定する必要がある。本論文では、Au の局在プラズモン共鳴波長に近い発振波長を選択した。利用したのは、He-Ne レーザ（発振波長：633 nm、メレスグリオ製、05-LHP-121）、および、半導体レーザ（laser diode：LD、発振波長：690 nm、東芝製、TOLD9151MC）である。測定位置でのパワーは各々0.77 mW、0.93 mW であり、出射光はともに直線偏光である。

図 3.4 (a) をもとに、光路を構成する光学部品周辺について述べる。直線偏光である出射光を試料面に対して垂直に入射させる。そのため、偏光ビームスプリッタ（polarizing beam splitter：PBS、駿河精機製、S31-20-633）を用いて主たる直線光軸にのせた。波長 633 nm での測定の際は、波長 690 nm のレーザ光に対する PBS は取り除いて、PBS 通過の際の、光軸の平行ズレを防いだ。この過程で偏光度が劣化する可能性を考慮して、主光路にも偏光子（グラントムソン・プリズム、シグマ光機製、GTPC-10-25AN、波長 632.8 nm にて消光比 1×10^{-5} ）を設置した。その後、レーザ光を、光弾性変調器（photoelastic modulator：PEM、Hinds Instruments 製）に透過させた後に、入射側の対物レンズ（ミツトヨ製、M Plan Apo NIR 20×、N.A.：0.40）によりスポット径を絞り、試料に入射した。試料からの透過光は出射側の対物レンズ（入射側と同仕様）を透過した後に、検光子（偏光子と同仕様）を通過し、フォトダイオード検出器に至る。偏光子の角度は、定盤に対する鉛直方向と平行である。一連のレーザ光路中の光軸レイアウトでは、光学素子からの戻り光がレーザ発振を不安定にするため、各光学素子の入射面を可能な限り傾斜させた。一例として PEM の傾斜の具合は、図 3.5 (c) により見ることができる。PEM の傾きによる信号の誤差は無視できるほどであった。なお、レーザのスポット径（軸上強度の $1/e^2$ (= 0.135)) は、約 $6 \mu\text{m}$ であった。

3.5.2 顕微型ファラデー効果測定装置の観察系

レーザの照射位置を確認するため、照明用光源を設け反射型の顕微鏡光学系を構築した（図 3.4(a)における点線部）。CCD カメラ（東芝テリー製、CS8620i TYPE TK5591AB PbF）によるパターン領域の観察によってパターン領域内にレーザ光が十分に入るようにした。CCD カメラの画素サイズは、 $8.4 \times 9.8 \mu\text{m}$ であり、撮像面積は $6.5 \text{ mm} \times 4.85 \text{ mm}$ ($1/2$

型相当、 31.5 mm^2) である。また、CCD カメラの観察用リレーレンズとして、MT-L (ミツトヨ製、焦点距離：200 mm、結像倍率：1 倍、像視野： $\phi 24 \text{ mm}$ 、入射レンズ径： $\phi 22 \text{ mm}$ 、サイズ： $\phi 35 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$) を用いた。

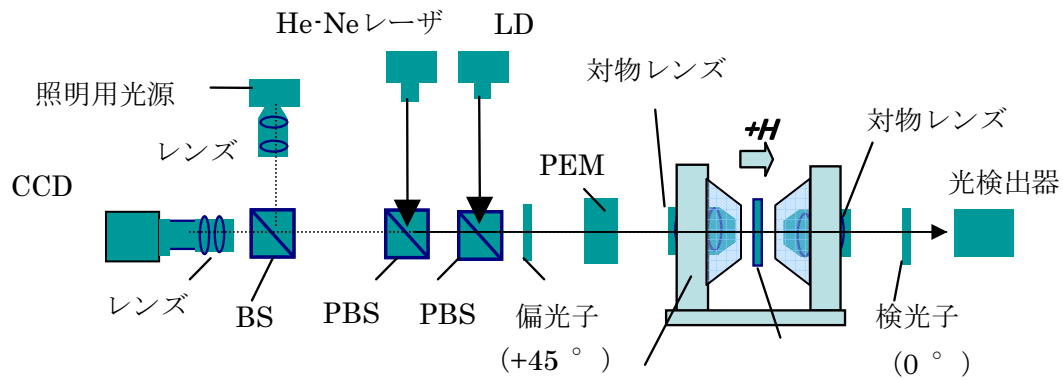
3.5.3 顕微型ファラデー効果測定装置の磁界発生部

試料部には主たる直線光軸と平行に磁界を印加するため、最大印加磁界 10 kOe の電磁石 (ネオアーク製) を設けた。対物レンズの焦点距離を実現しつつ磁界印加を行わなければならないため、電磁石の磁極片の内部はくりぬいてあり、対物レンズがその中に設置できるように工夫した。2 個の対物レンズは電磁石に接触しないように光学定盤から別途支持した。電磁石は励磁電源 (定電流バイポーラ電源装置、エイコーネット製、NB-30-10) によって電流が流れ、中心部分が最大磁界となるように磁界発生する。パソコンでソフトウェア「任意磁場測定プログラム」を用いることで、ファンクションジェネレーター (NF 回路設計ブロック製、WAVEFACTORY WF1941-1946) が作動し、電流をプログラムどおりに変化させることができる。試料は、マイクロメーターにて XYZ 三軸主軸操作可能な試料台にて位置を調整できる。レーザ光の入射方向と発生磁界の方向は平行である。

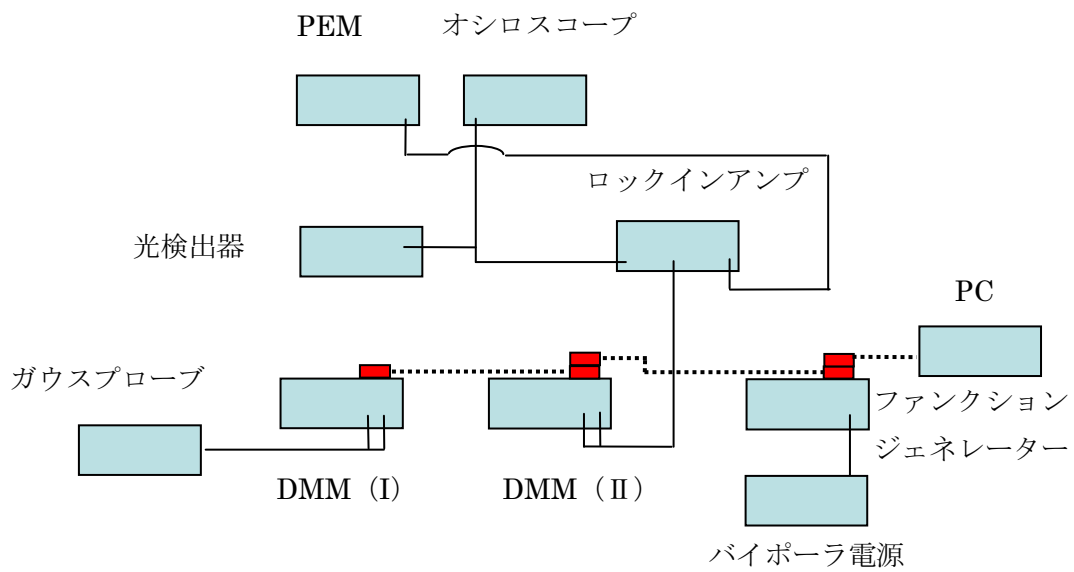
磁界発生中心部近傍にガウスプローブ (ハヤマ製) を配置し、その磁界値をパソコン中で制御した。あらかじめ試料位置とガウスプローブの配置位置の校正曲線を求め、磁界値を校正した。

3.5.4 顕微型ファラデー効果測定装置の信号処理系

図 3.4 (b) をもとに、信号処理について述べる。磁気光学効果の測定方法としては、光弾性変調器による円偏光変調法を用いた[2, 3]。円偏光変調法は他の測定法と比較して高感度であり、周波数成分の切り替えは必要であるものの、旋光角 (回転角) と円二色性 (楕円率) を同時に測定できるという特徴がある。回転角及び楕円率の符号については、光の進行方向へ時計回りを正とし、それに対応させて楕円率の符号も決定した。ピエゾ光学変調器は、等方性の透明物質に水晶のピエゾ振動子を貼り付けたものである。角周波数 f (rad/s) の高周波の電界を加えると、音響振動の定在波ができて透明物質に角周波数 f (rad/s) で振動する一軸異方性が生じ、複屈折が現れる。その結果、光学遅延量 $\delta = \Delta n l / \lambda$ が f で変調される。検出器からの電気信号をデジタルマルチメーター (横河電機製、7555、以下 DMM と略す) にて取得し、パソコン中の任意磁場測定プログラムにより磁気光学信号を得る。ロックインアンプ (シンクロトラックロックインアンプ、NF 回路設計ブロック製、LI-575) からの $2f$ 成分出力信号から回転角を求めた。また、 f 成分出力信号から楕円率を求めた。光の進行方向へ時計回りを回転角の正符号とし、それに対応する楕円率信号を楕円率の正符号とした。回転角信号は、ファラデーセルを用いて求めた値ともほぼ一致することを確認した。波形信号はオシロスコープ (岩通計測製、SS-5705) を用いて観察した。



(a)



(b)

図 3.4 顕微鏡ファラデー効果測定装置の構成を示す模式図。(a) 光学系レイアウト、(b) 信号処理系レイアウト。点線は GPIB 接続を示す。

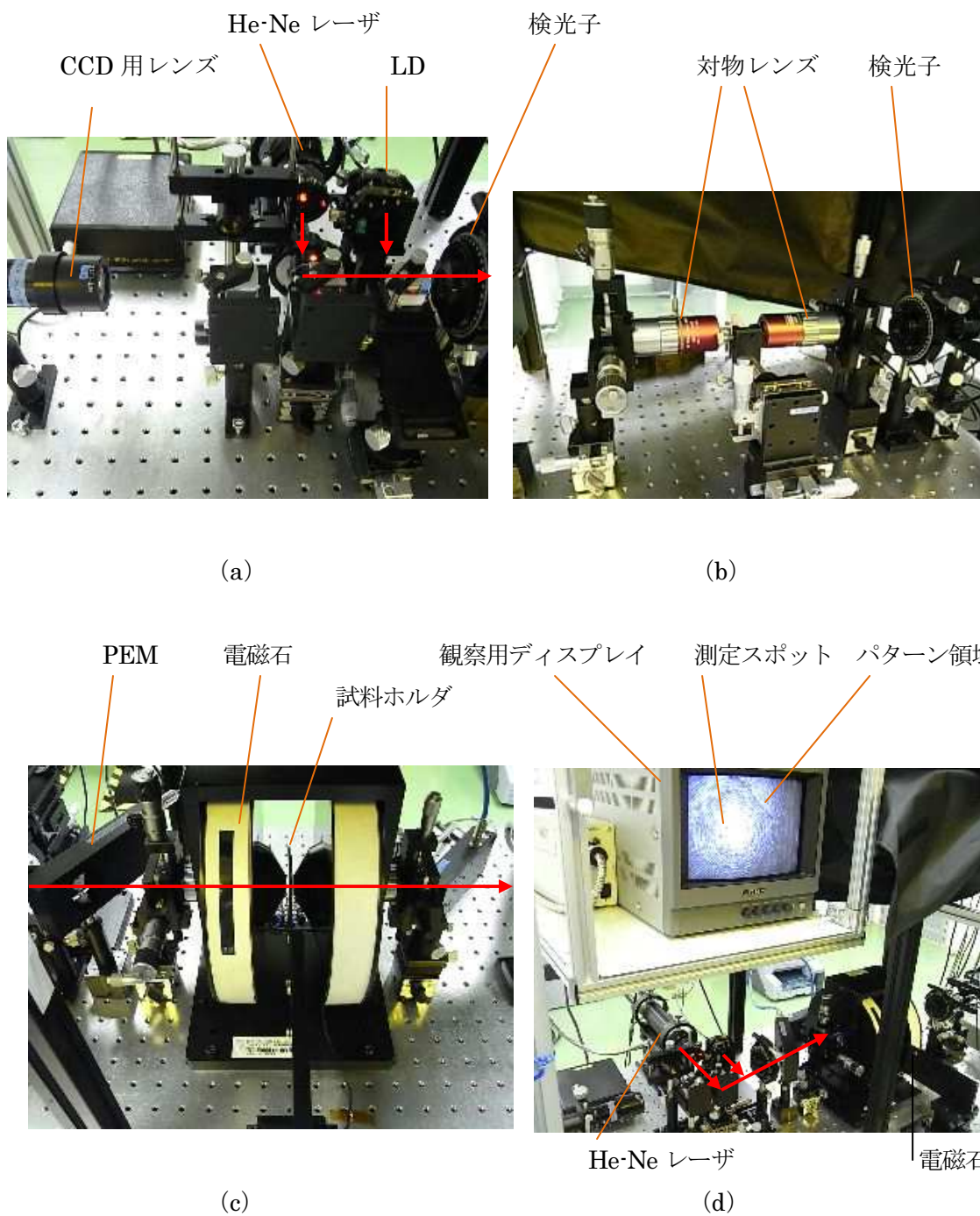


図 3.5 顕微鏡ファラデー効果測定装置の外観写真。矢印はレーザー光の光路を示す。(a) He-Ne レーザ、LD を中心とした写真。(b) 電磁石を取り除き、2つの対物レンズの位置関係を示した写真。(c) 電磁石を中心とした写真。(d) 試料位置観察用ディスプレイを中心とした写真。

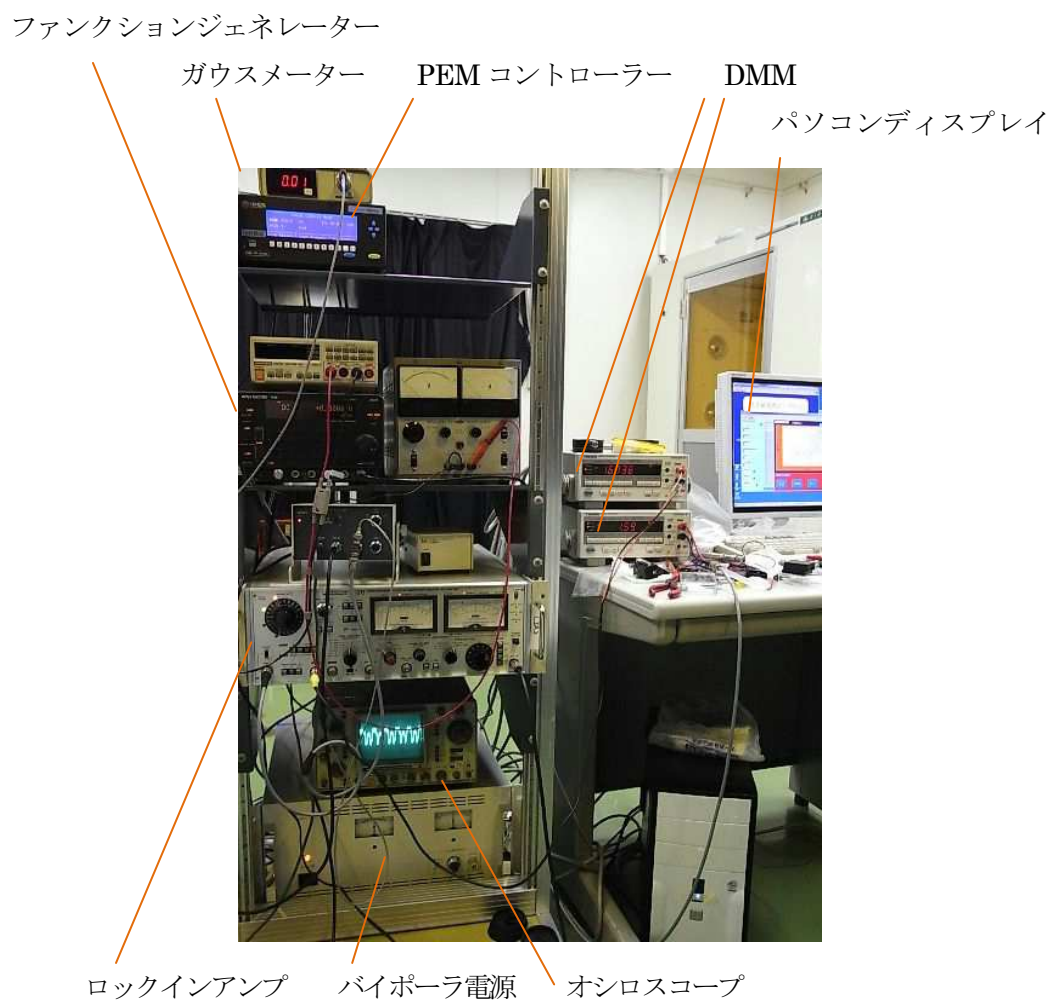


図 3.6 顕微型ファラデー効果測定装置における信号処理部を構成する機器とデータ取得画面の外観写真。

3.6 まとめ

微細構造をもつ光学素子の評価方法について述べた。光デバイスにおいて透過率は重要な性能指標であり、また、磁気光学効果は偏光を外部制御する上で有効な光現象である。以下にまとめを述べる。

- ① 試料作製条件ごとに光学特性の傾向を調べる場合に、電子線描画を用いて各試料を数 μm 角単位で作製することは作業効率の点で現実的ではない。そのため、数百 μm 角の試料に対してもビーム径をより小さくし、かつ迷光を低減して所望の箇所からのみの透過率を測定できるための装置として対物レンズを用いた顕微分光装置は有効である。
- ② 数百 μm 角の試料に対しても微小領域の磁気光学効果測定を可能とするために、顕微型的ファラデー効果測定装置を独自に構築した。光源は指向性の良いレーザを用い、発振波長は Au の局在プラズモン共鳴波長に近い波長として、633 nm、690 nm を選択した。最大印加磁界 10 kOe の電磁石を設け、対物レンズの焦点距離を実現しつつ磁界印加を行った。焦点におけるレーザのスポット径は約 6 μm であった。

3.7 今後の展望

構築した顕微型的ファラデー効果測定装置に関し、今後の課題を以下に述べる。

- ① ナノドット、ナノロッド配列体などの試料では保磁力が高く、現状では 1 ループ分の磁界を印加するために最低 2 分程度の測定時間が必要である。測定時間を短縮するとヒステリシスループの測定点数が少なくなり、保磁力を正確に測定できない。そのため、測定精度を維持しながら測定時間を短縮できる工夫が必要である。
- ② 光学系構築時に測定波長を決定すると、その後の光源の変更は容易ではない。光源のみならず、レンズやビームスプリッタなどの光学部品も利用する波長に合うように変更する必要があるためである。分光特性を測定できる装置の構築が必要である[4]。
- ③ 立方体状の PBS を用いたため、本来の測定光とは異なる反射光が生じた。平板型のスプリッタを用いることによって測定光以外の反射光を低減できると予想される。

第3章の参考文献

- [1] 例えば、藤原裕之著、分光エリプソメトリー、丸善 (2003)。
- [2] 例えば、佐藤勝昭著、光と磁気、朝倉書店 (1988)。
- [3] K. Sato: J. J. Appl. Phys. **20**, 2403 (1981)。
- [4] G. X. Du, S. Saito, and M. Takahashi: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013103 (2012)。

第 4 章 自己組織化による微細構造作製技術

第 4 章ではボトムアップ法として自己組織化を基盤技術とした周期構造作製技術、および、周期構造をもとに他の材料・構造に転換する技術について述べる。また、フォトリソグラフィ結晶としての光学特性の評価結果について述べる。

4.1 背景と目的

自己組織化を用いたボトムアップ法は省エネルギーなプロセス技術であり、環境負荷の少ない微細構造作製技術として期待されている。特に、単分散微粒子を自己集積させたオパール結晶、およびそれをもとに構造転換を行う技術は、デバイス応用に向けて研究が活発である。

微細構造によって発生する光現象の中でフォトリソグラフィ結晶による効果は光制御可能なデバイスとしての応用が期待されている。構成する材料の屈折率差と体積比が、フォトリソグラフィバンドギャップなどのフォトリソグラフィ結晶の性能を左右する。材料間の屈折率差が大きく、また、高屈折率材料が占める体積が小さい方がフォトリソグラフィ結晶としての効果は大きい。自己集積により単分散微粒子を規則配列させたオパール結晶ではフォトリソグラフィ結晶としての効果を示すが、現状の微粒子形成技術では単分散微粒子を得られる材料はシリカやポリスチレンなどに限定されるという課題がある。可視光領域における屈折率は、シリカは約 1.43、ポリスチレンは約 1.59 である。微粒子間を占める空隙の屈折率は 1 であるため、シリカやポリスチレンとの屈折率差では、フォトリソグラフィ結晶を構成する材料としては不十分である。また、オパール結晶では空気と比較して、高屈折率材料である微粒子の占有率が高い。その結果、オパール結晶では変調が弱く、三次元方向の完全フォトリソグラフィバンドが形成されない。オパール結晶よりも変調を強めるためには、オパール結晶を元型（テンプレート）として、別の構造をもつ高屈折材料に構造転換する必要がある。変調の強い構造として広く知られているのが、逆オパール構造である[1,2]。これはオパール結晶と同様の規則配列でありながら、材料が存在する箇所を反転させた構造である。また、オパール結晶を元型として利用することで、殻状の中空微粒子からなるハロー（中空）構造も作製可能である[3]。逆オパール構造、ハロー構造では空隙が構造の約 70 %以上を占めるため、高屈折率材料の充填率が低く、変調が強まることが期待される。

以上の背景から本章では、微粒子の自己集積を基盤技術とした三次元フォトリソグラフィ結晶作製に着目する。本章の目的は、可視光領域にて変調の大きい三次元フォトリソグラフィ結晶を実現することである。技術開発の流れとして、まず、自己集積によりオパール結晶を作製する技術を確立する。その後、オパール結晶を元型として利用して、他の材料による別の構造へ構造転換を行う。評価方法としては、電子線顕微鏡観察による形状観察のほか、透過率測定により変調機能が向上していることを確認する。また、従来技術では構造転換を行う過程で構造体が基板から離脱してしまうプロセス例もある。しかし、デバイス化とい

う観点から最終的な構造体は、基板上に形成されている必要がある。したがって、基板上に変調の強い三次元フォトニック結晶を形成することを目標に研究を行った。

4.2 外部研究機関動向

本論文では、微粒子による周期構造物を元型として利用しているため、微粒子の自己集積法に基づく外部研究機関動向について述べる。自己組織化の範囲としては、ブロックコポリマーを層分離させる方法や、アルミナの電解陽極酸化によるナノホールアレイの作製なども含まれるが、それらに関しては省略する。

微粒子の自己集積では、重力を用いた方法、電気泳動を用いた方法、**pH** 濃度を利用した方法などがある。図 4.1 に、コロイド分散液を基板に滴下し、溶媒の乾燥により微粒子を規則配列させる方法の模式図を示す。図 (a) に示すように、基板上にコロイド分散液を滴下し、溶媒を乾燥させるような最も簡易な滴下乾燥法においても、微粒子は基板上に規則的に配列する。理由として、図 (b) に示すように、微粒子間の溶媒が乾燥する際に微粒子間に横毛管力が働き、微粒子同士が隣接して規則配置をとると推測される。以下に外部研究機関ごとに研究内容を述べる。

(1) 科学技術振興機構・永山国昭氏

1990 年台に当時、科学技術振興機構に在籍した永山国昭氏らは、微粒子を一粒子層に規則正しく並べ、微粒子からなる単層薄膜を形成する方法を開発した[4]。この方法では、まず、微粒子分散液を基板に滴下した。その後、微粒子分散液を蒸発させる際に液体の厚みが微粒子の粒径以下となるように制御した。その際に近くの微粒子同士の間で大きな吸引力が働き、微粒子の結晶核ができる。このとき、結晶核付近の蒸発量が増え、周りから液体が流れ込む。この流れを層流と呼んだ。層流は基板との摩擦があるため表面近くが最も速く、基板に近づくに従い遅くなるため、周辺微粒子に回転力が生じ、微粒子が転がるようにして結晶核に向かって凝集する。この方法は、重力による凝集が見込めない宇宙空間においても有効な手法と考えられる。この配列原理の説明は、微粒子の自己集積現象をミクロな観点から考察している。

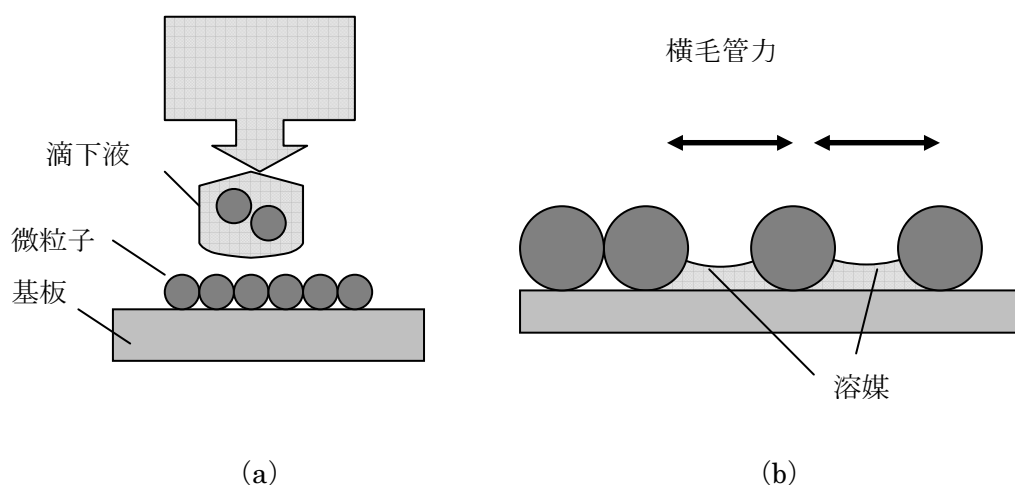


図 4.1 コロイド液を基板に滴下し、溶媒の乾燥により微粒子を規則配列させる方法を示す模式図。(a) 基板上へのコロイド分散液の滴下、(b) 溶媒乾燥時における溶媒による微粒子同士の横毛管力による自己集積。

(2) ライス大学・V. Colvin グループ

米国・ライス大学の V. Colvin らは、単分散シリカ微粒子の合成技術[5]から、オパール結晶形成、構造転換による逆オパール構造、ハロー構造の形成まで行っている[3,6-8]。

まず、オパール結晶作製について述べる。シリカ微粒子が分散したエタノール液に基板を立てて一部浸す。溶媒であるエタノールを乾燥させると微粒子が配列する。溶媒乾燥時に微粒子同士が引き付けあうのは永山らと同様の原理であるが、特にコロイド液の対流に着目し、この自己集積法を CSA (Convective Self-Assembly) 法と呼んだ。粒子径や体積分率を調整することにより、得られる薄膜厚みを正確に制御できる。一回のプロセスで 10～50 層の薄膜を形成可能である。プロセスの繰り返しにより、200 層までの薄膜が作製可能である。

図 4.2 をもとに構造転換を行う工程について述べる。まず、図 (a) に示すように、基板上にシリカ微粒子からなるオパール結晶を作製する。微小孔質ポリマーを作製する元型として、このオパール結晶を利用する。シリカオパール結晶が形成されたガラス基板を、もう 1 枚のガラス基板で挟みこみ、モノマーを間隙に注入すると、毛管力により、液状のモノマーはシリカ粒子間の空隙に引き寄せられる。その後、モノマーを数時間にわたり加熱もしくは紫外線照射を施すことによって重合する。挟みこむために用いたガラス基板を取り除くことにより、図 (b) に示すように微粒子間に樹脂を充填する。さらに、フッ酸液に一晩浸すと、シリカ微粒子が除去され、元々オパール結晶が形成されていた基板もはずれ、図 (c) に示すように自己保持型の逆オパール構造が形成される。樹脂として、ポリメタク

リル酸メチル、ポリスチレンを用いた場合は硬い逆オパール構造となる。ポリウレセンを用いた場合には軟らかい逆オパール構造となる。さらに、逆オパール構造からハロー構造への転換も行っている。図 (d) に示すように金属アルコキシド液を用いて逆オパール構造の内壁を被覆し、その後、逆オパール構造を形成していた樹脂を焼失、もしくは化学的に除去する。その結果、図 (e) に示すように、金属アルコキシドのベースとなる金属の酸化物、例えば、 TiO_2 などからなるハロー構造が最終的に形成される。

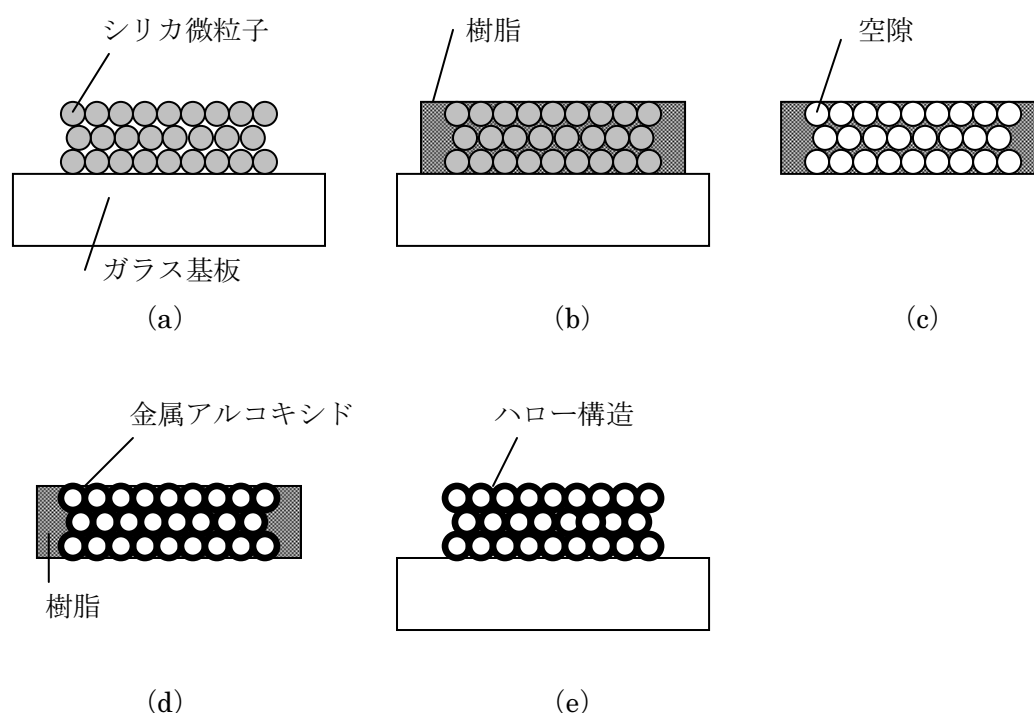


図 4.2 二段階の構造転換によるハロー構造の形成を示す模式図[3]。(a) 基板上にシリカ微粒子からなるオパール結晶を作製する。(b) シリカ微粒子間にモノマーを充填した後に、光もしくは熱により重合する。(c) シリカ微粒子をウェットエッチングにより除去し、逆オパール構造を形成する。(d) 逆オパール構造を形成する空隙の内壁に金属アルコキシドを数回塗布する。(e) 樹脂を熱消失、もしくはトルエンなどの溶液で化学的に除去することによりハロー構造を形成する。

(3) スペイン・C. Lopez ら

スペイン・マドリードの C. Lopez らは、微粒子の自己集積[9]と構造転換を行っている。垂直堆積法 (CSA 法とほぼ同様に基板を垂直に配置して溶媒を乾燥させる方法) により作製された薄膜オパール結晶 (粒径 660 nm、層数約 20 層) のシリカ微粒子間にアモルファス Si および Ge を CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成した[10,11]。目的の

膜厚を得るために、自己集積によるオパール結晶作製において、基板を完全な垂直ではなく、垂直方向から $30\sim 40^\circ$ の傾きが適当とした。配列したシリカ微粒子表面に Ge、Si の薄膜を順に形成した後、Ge のみを選択的に除去することにより、シリカ微粒子と Si の間に空隙を作製することも可能である。オパール作製方法は、V. Colvin グループを引用しており、CVD 法は D. J. Norris のグループ[12]を参照した。また、バンド計算により、Ge ($n=4.1$) のハロー球による面心立方構造では、完全フォトリックバンドギャップが 2 領域にて開くことを示した。

(4) カナダ・モンクトン大学、アリソン大学

カナダのモンクトン大学とアリソン大学らは、CSA 法により作製したシリカオパール結晶（粒径 309 nm、層数約 15 層）の微粒子間に、溶液浸透による充填と溶媒乾燥を利用したゾルゲル法の繰り返しによってチタニアで充填した[13]。高温加熱後、水酸化ナトリウム水溶液を用いてシリカ微粒子を除去し、逆オパール構造を得た。X 線回折によってアナターゼ型などのチタニアの形成を確認した。このような作製方法では、亀裂のない 1 cm 程度の逆オパール構造が得られる。また、フッ酸によるシリカ微粒子のエッチングプロセスと比較してアルカリ溶液を用いたエッチングの方が構造を破壊しない傾向があることを示した。いずれの場合もシリカ微粒子をエッチングする際に構造物が基板から離脱することを課題として指摘している。

(5) 神奈川科学技術アカデミー・佐藤グループ

神奈川科学技術アカデミー・佐藤グループでは、オパール結晶作製から逆オパール構造への構造転換を行っている。チタニア逆オパールフィルムの作製方法[14]では、まず、スペーサーを介した 2 枚の基板間にポリスチレン微粒子を毛管力により配列させる。その後、作製したオパール結晶を基板ごとチタニテトラエトキシドもしくはそのエタノール液に浸す。オパール結晶への浸透と、加水分解のための放置を数回繰り返した後、焼成することによってポリスチレン微粒子を除去するとともにチタニアを焼成した。

また、ポリスチレン微粒子とシリカナノ粒子を含む混合液を用いた垂直堆積法により、微粒子間にナノ粒子が充填された薄膜を作り、その後、逆オパール構造を作製した。オパール結晶の作製後に、微粒子間にナノ粒子を充填するよりも、同時堆積のほうが微粒子間に相乗効果が働いて元型の品質が向上することを示した[15]。

電気泳動を利用したオパール間へのナノ粒子の充填方法について述べる[16,17]。まず、V. Colvin らと同様に垂直堆積法により、ポリスチレンオパール結晶を ITO ガラス基板上に形成した。その後、平均粒径 6 nm のシリカ、もしくは 15 nm のチタニアからなるナノ粒子を含む液に 2 つの電極を平行に浸し、一定の電界をかけた。基板を取り出し、乾燥させた後、大気中にて 450°C で加熱焼成した。この工程によってポリスチレン粒子が消失し、焼成されたナノ粒子からなる逆オパール構造を得た。ポリスチレン微粒子間を充填するナノ粒子としてシリカナノ粒子（粒径約 7 nm）を用いた逆オパール構造では、(111) 面が支配的であった。チタニアナノ粒子（粒径 12 nm 以上）を用いた逆オパール構造では、(100)

面が支配的であった。この違いはナノ粒子の粒径の違いに起因すると考察した。

逆オパール構造の間隙を液晶とアゾ色素を混合したもので満たした光応答性フォトニック結晶の開発を行った。光の照射によるアゾ色素の異性化によってネマチック相と等方相との間の光相転移が誘起され、可逆的である。このような構造に光が入射したとき、液晶がネマチック相である場合には隙間ごとに異なる屈折率を感じて強い散乱を生じるのに対し、液晶が等方相である場合には逆オパール構造のストップバンドに由来する光学特性を示し、特定波長の光を反射する。

(1) ～ (5) にて微粒子の自己集積に関する代表的な研究機関を挙げたが、自己集積に加え、逆オパール構造に関しても研究例が多い。構造転換材料と形成手法としては、樹脂による逆オパール構造[18-22]のほか、セラミックスや半導体材料を充填するゾルゲル法[23,24]や CVD 法[25-27]を用いた構造転換の研究例が挙げられる。応用例として、フレキシブルフィルム[7]や、マイクロキャビティ効果を狙ったピラミッド構造[28]、センサへの応用[29]などが挙げられる。周期性構造物の反射光は構造色として作用するが、周期を可変とすることで反射光の色を制御する試みも行われている[30-33]。

実際に光デバイスとしての応用範囲を広げるためには、周期構造と非周期構造を併せ持つ構造とすることが必要であり、そのような構造を形成する研究開発も近年進んでいる。例えば、共焦点レーザを用いて選択的に樹脂を硬化させることを利用して、オパール結晶中に特定箇所のみ樹脂が充填した構造体を形成することも可能である[34]。また、基板表面に用意したアゾポリマーの選択的な光固定を利用して、微粒子の二次元パターニングを行う技術が開発されている[35]。

4.3 微粒子による違い

良好な光学特性をもつオパール結晶の形成には、微粒子の単分散性が重要な因子となる。また、フォトニック結晶の光学特性を可視光領域に対応させるために、直径が 200～400 nm 程度の微粒子を利用する必要がある。この範囲の直径をもつ単分散微粒子を比較的安価に購入できるのはシリカとポリスチレンである。シリカとポリスチレンは化学溶液に対する耐性や、融点など物性が異なる。そのため、オパール結晶形成後の構造転換の手法も異なる。

4.3.1 シリカ微粒子

シリカ微粒子はストーバー法と呼ばれるゾルゲル法により実験室でも比較的容易に合成できるため、単分散微粒子溶液を用意するのに適している。実験室における化学合成による作製や、市販品では、CV 値は良好な場合で 3 %程度である。本論文における研究では主に市販品を利用した。その理由としては、主目的のフォトニック結晶作製技術開発に注力するためである。(株) 日本触媒、および日産化学工業(株) よりシリカ微粒子をご提供いただいた。

図 4.3 に、オパール結晶を形成する際に使用できない微粒子の電子顕微鏡 (FE - SEM、日立ハイテクノロジー製) 写真の例を示す。観察試料は、滴下乾燥法にて作製した。図 (a) は粒子同士が連結した微粒子である。これはゾルゲル法によりシリカ粒子を形成した過程において生じたと推測される。図 (b) は凝集物である。凝集物中には数十 nm 程度の直径からなる微小粒子も含まれている。凝集物は超音波洗浄でも分散しにくい。このような粒子が多い場合は、フォトニック結晶の特性が低下するため、これらを取り除くための分級が必要となる。本論文においては、オパール結晶を作製する際には、特に分級を必要としないレベルの単分散性をもつコロイド液を利用したため、分級は特に行わなかった。しかし、単分散性が良好でない粒子を利用した際には分級が必要となるため、分級を行う場合の手順を以下に簡単に述べる。まず、高速冷却遠心機を用いてコロイド液を含む容器を回転させ、遠心分離により微粒子を沈降させる。その後、上澄み液を除去し、新しい溶媒を注入し、超音波による振動により微粒子の再分散を行う。このような一連の作業を繰り返すことでコロイド液の単分散性を向上させる。

次に単分散性の評価方法について述べる。単分散性はSEMを用いた測長したデータをもとに評価した。試料は滴下乾燥法により、石英基板上に単層の微粒子膜を作製した。一試料に対し、200個以上の微粒子の粒径を測長して、平均粒径、標準偏差、CV値を求めた。滴下乾燥法では粒径の近い微粒子同士が集まり合う傾向があるため、測定箇所を変えて測定を行った。一試料に対して互いに離れた位置で6箇所を選択し、広く分布を取得できるように測定した。その結果、例えば、日本触媒製のシリカ微粒子 (KE - W30、溶媒：水) では、測長粒子数204に対し、平均粒子径259 nm、CV値4.4 %、最小粒径240 nm、最大粒径300 nmであった。また、同社のKE - W50では、測長粒子数204に対し、平均粒子径493 nm、

CV値3.0 %、最小粒径430 nm、最大粒径530 nmであった。シリカ微粒子においては、このサイズ領域においては、粒子径が大きい方が、良好な単分散性を示すと推測される。

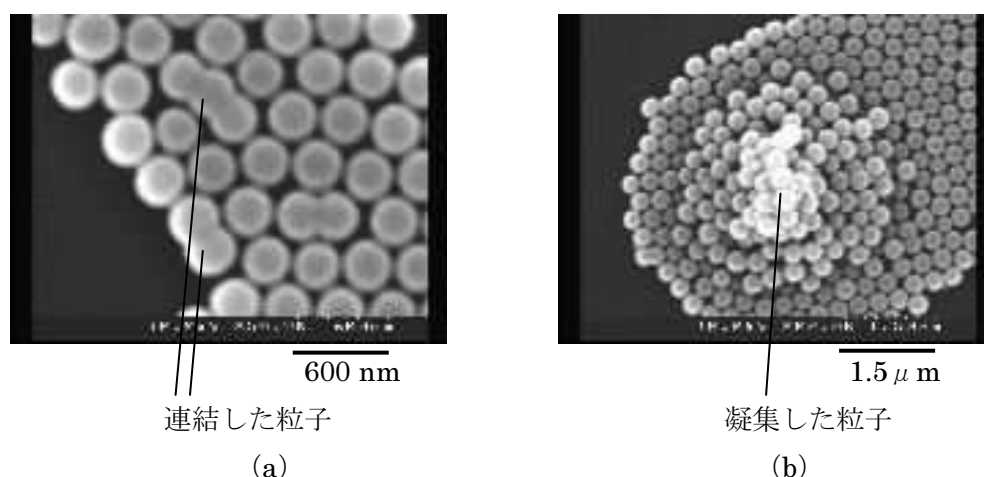


図 4.3 オパール結晶作製に使用が難しいシリカ微粒子の例を示す SEM 写真、(a) 粒子同士が連結した微粒子、(b) 凝集した微粒子。凝集物の中には数十 nm サイズの微小粒子も見られる。

4.3.2 ポリスチレン微粒子

ポリスチレン微粒子は、粒子径標準粒子として単分散性の良い粒子コロイド液が市販されている。ポリスチレンの比重はシリカと比較して小さい。そのため、攪拌無しでも沈殿は生じにくく、ポリスチレン微粒子が分散された状態が維持される。本論文では、米国 Microgenetics Duke Scientific の製品 (CV 値 : 3 % 以下、コロイド濃度 : 10 wt%、溶媒 : 水) を用いた。表 4.1 に型式と粒径の製品仕様値、および、表面 SEM による測長により求められた粒子径を示す。粒径の製品仕様値はコロイド液中での値である。表面 SEM による測長は、滴下乾燥法によって作製された試料を用いた。溶媒を乾燥させることによって粒径は小さくなることわかる。購入した状態では、垂直堆積法に用いるには濃度が高く、オパール結晶の膜厚や均一性の制御が困難である。そのような理由から、コロイド原液を約 1 wt% に希釈して利用した。ポリスチレン水溶液では、シリカコロイド液と比較して、極度の微小粒子やダンベル状粒子は形成されにくい傾向がある。一般的にポリスチレンなどのポリマーからなる微粒子は乳化重合や分散重合法により形成される。本論文ではシリカ微粒子の場合と同様に、微粒子調合など自ら微粒子を作製する工程は行わず、市販品を利用した。

図 4.4 に、滴下乾燥法により作製したポリスチレン微粒子膜の SEM 写真の例を示す。図

(a) はポリスチレン粒子が単層配列した様子であり、図 (b) は数層に形成された様子を
示す。単層、複数層の場合でともに、規則正しく配列しているほか、微粒子膜の高さがほ
ぼ均一であることが確認された。

表 4.1 Microgenetics Duke Scientific 社製ポリスチレン微粒子の型名に対するコロイド
液中の粒径（提示値）、および表面 SEM 観察による測長値。

型名	コロイド液中の粒径 (nm)	測長した粒径 (nm)
5030A	300	290
5036A	360	340
5043A	430	400

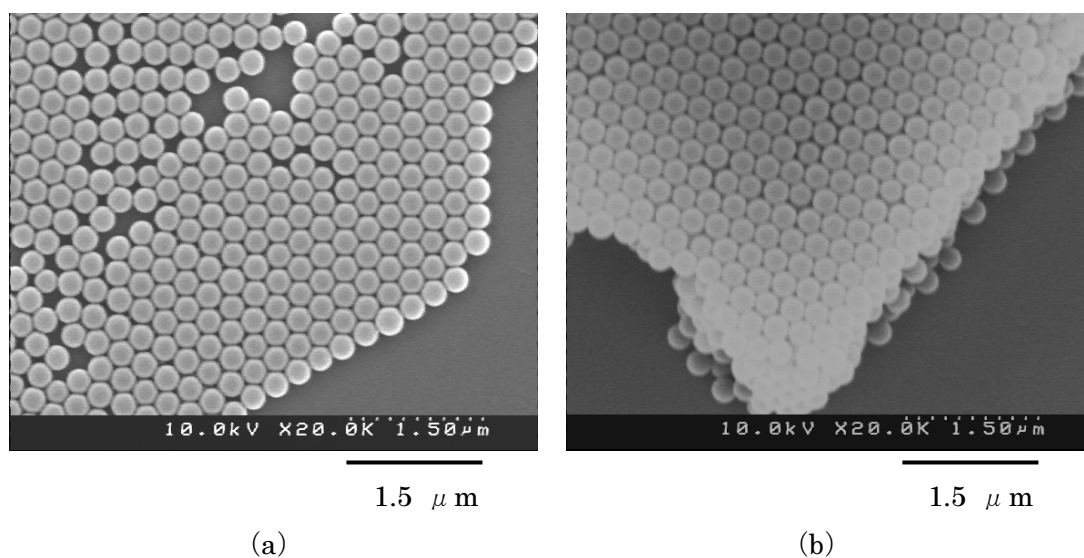


図 4.4 ポリスチレン微粒子の表面 SEM 写真(Microgenetics Duke Scientific 製 5030A)。
(a) 単層に配列した微粒子、(b) 数層に配列した微粒子。

4.4 オパール結晶作製技術

4.4.1 自己集積によるオパール結晶作製

本論文におけるオパール結晶作製技術について述べる。変調の大きい三次元フォトニック結晶を基板上に形成するという観点から、オパール結晶としても基板を用いた形成方法に着目し、さらに膜厚を制御するという目的から基板を垂直に配置する方法を用いた。前述のように、外部研究機関の例としても、1枚の基板をコロイド液に垂直に浸す成長方法や、2枚の平行な基板間の狭い間隙にオパール結晶を成長させる方法などが報告されている。いずれも基本的に自己集積の原理は同じである。液体の毛管力を利用し、コロイド溶液の溶媒が蒸発する際に微粒子が集積することによってオパール結晶が形成される。本論文では、1枚の基板表面に結晶を成長させる方法を垂直堆積法と呼ぶ。また、2枚の基板間に結晶を成長させる方法を垂直基板間成長法と呼ぶ。

図 4.5 をもとに、垂直堆積法によるオパール結晶作製技術の概略を述べる。基板は石英基板（信越石英製、寸法：30 mm×30 mm、厚み：0.5 mm）を用いた。基板洗浄は、アセトンおよび IPA 液中での超音波洗浄を各 20 分行った。図（a）は基板をコロイド溶液に垂直に浸し、溶媒の蒸発によって、基板表面に微粒子膜が形成される模式図を示している。基板表面には、図（b）に示すように溶媒が濡れ広がることにより微粒子間にメニスカスが形成される。さらにメニスカス中の溶媒が蒸発することにより、コロイド溶液中の微粒子が基板表面に堆積する。ここで、実際には基板両表面に微粒子膜が形成されるが、測定などの便宜上、片側の微粒子膜をふき取った。基板表面にはメニスカスが形成されるように常に表面張力が生じており、溶媒乾燥により溶液面が下がることにより基板表面に微粒子膜が形成される。基板速度を一定速度で引き上げながら溶媒を乾燥させた場合も基本的にはこの方法と同じ原理で微粒子膜が形成される。基板の引き上げ速度を制御しながら成長させた場合には、膜厚を制御しやすいという利点がある。シリカ微粒子や硫化亜鉛微粒子など、比重が比較的大きい微粒子を扱う場合には、攪拌子をマグネチックスターラーにてゆっくりと回転させることで微粒子の沈殿によるコロイド液濃度の低下を抑制することができる。

図 4.6 をもとに、垂直基板間成長法によるオパール結晶の作製技術の概略を述べる。図（a）は、溶媒の蒸発によって、基板間に微粒子膜が形成される様子を示した概念模式図である。図（b）は実際の実験時の写真を示す。基板を 2 枚用意し、あらかじめ直径 5 μm ほどのシリカ微粒子をギャップ剤として基板端部に設けることによって基板間に微粒子膜を形成するための空間が生じる。ダブルクリップを用いて 2 枚の基板を固定し、コロイド溶液の水面に対して基板をほぼ垂直に浸した。基板間では毛管現象によって溶液は上昇した後、溶媒が蒸発し、媒質である微粒子のみが残りオパール結晶を形成した。垂直基板間成長法では、基板同士はダブルクリップによって固定しており、試料が完全に乾燥した後には評価のためにクリップ、および一方の基板を取り外した。

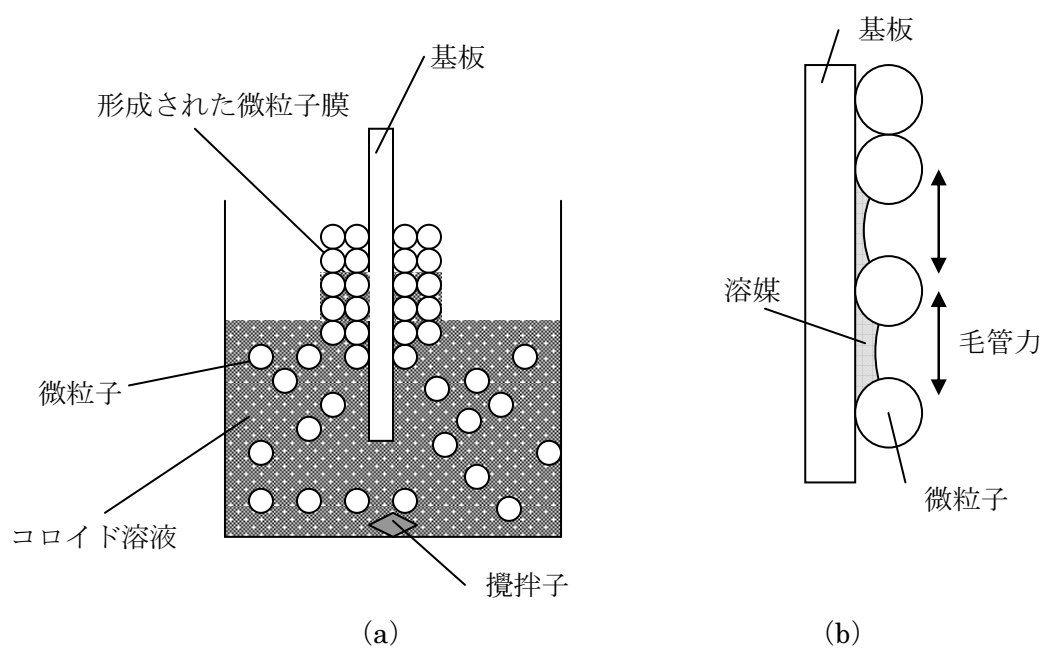


図 4.5 垂直堆積法による微粒子膜の形成を示す概念模式図。(a) コロイド溶液中に基板を立て、溶媒が乾燥することで基板表面に微粒子が集積する。(b) 微粒子間の溶媒に毛管力が働き、微粒子同士に引き合う力が働く。

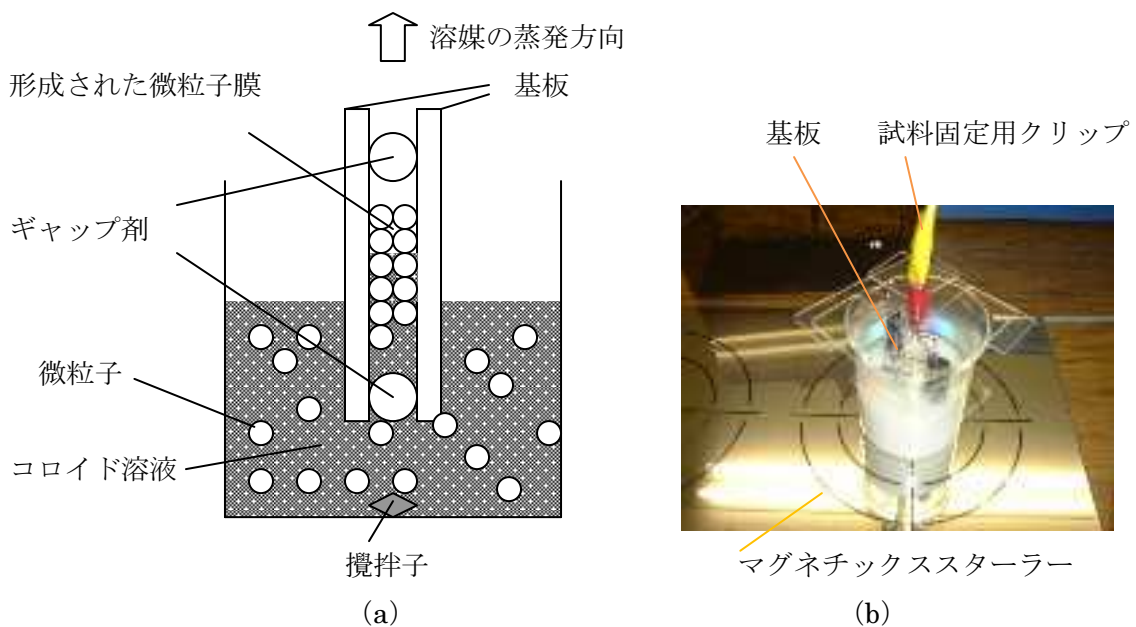


図 4.6 垂直基板間成長法によるオパール結晶の形成を示す図。(a) ビーカー内で生じる現象を示した概念模式図。(b) 実験時における写真。

4.4.2 シリカオパール結晶の観察

異なる作製方法を用いて作製したシリカオパール結晶を SEM 観察により比較した。

垂直堆積法により作製されたシリカオパール結晶の表面、および断面観察写真を図 4.7 に示す。表面 SEM 写真は数十層にわたって形成された微粒子膜の最表面層を観察した。表面、および断面観察から垂直堆積法を用いて作製した試料では、シリカ微粒子は全面的に面心立方構造に配列した。

図 4.8 に、垂直基板間堆積法を用いて作製したシリカオパール結晶の表面、および断面写真を示す。垂直基板間堆積法を用いた試料では、片側基板を取り外し、シリカオパール結晶が形成された基板側の表面を観察した。垂直堆積法を用いた試料と同様に面心立方構造が観察された。図 4.9 に、欠陥箇所の観察写真を示す。垂直堆積法を用いた試料と比較して、垂直基板間堆積法を用いた試料では、結晶表面には点欠陥、およびそれらが連続した線欠陥が比較的多く存在した。

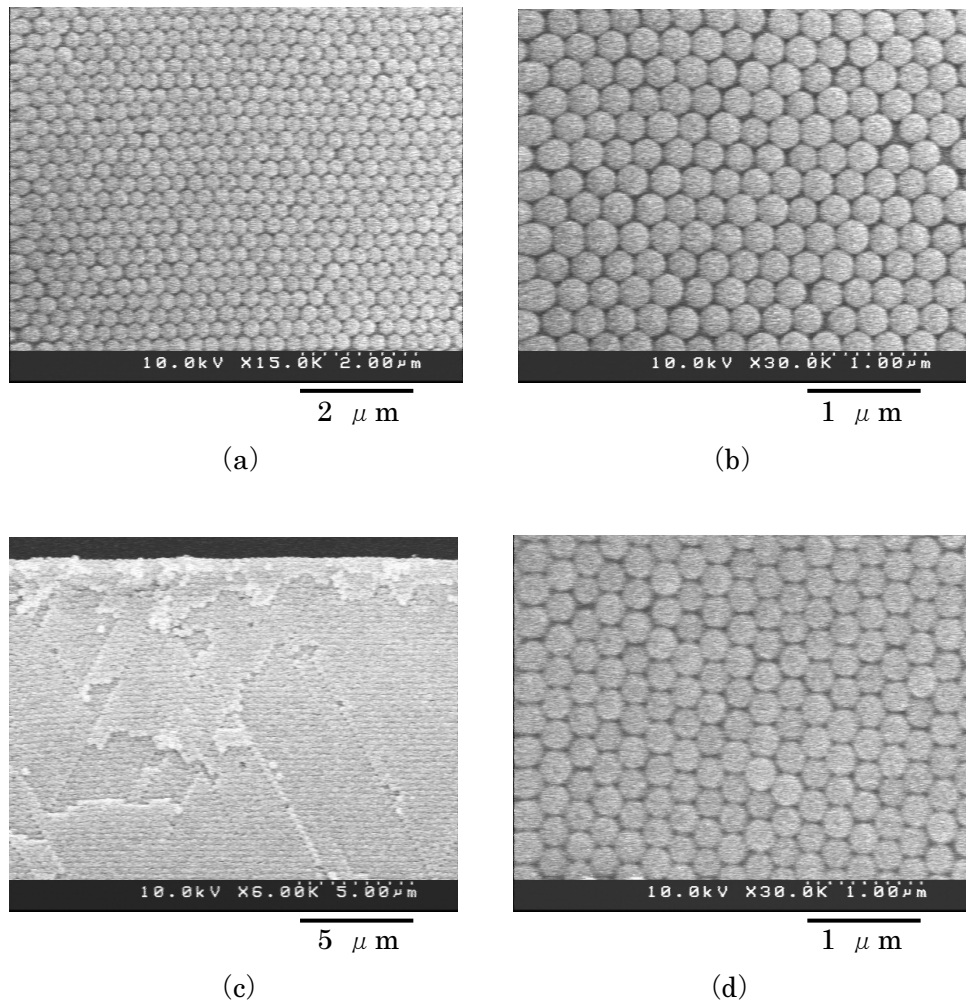


図 4.7 垂直堆積法により作製したシリカオパール結晶の SEM 写真。(a)、(b) 表面 SEM 写真。(c)、(d) 断面 SEM 写真。

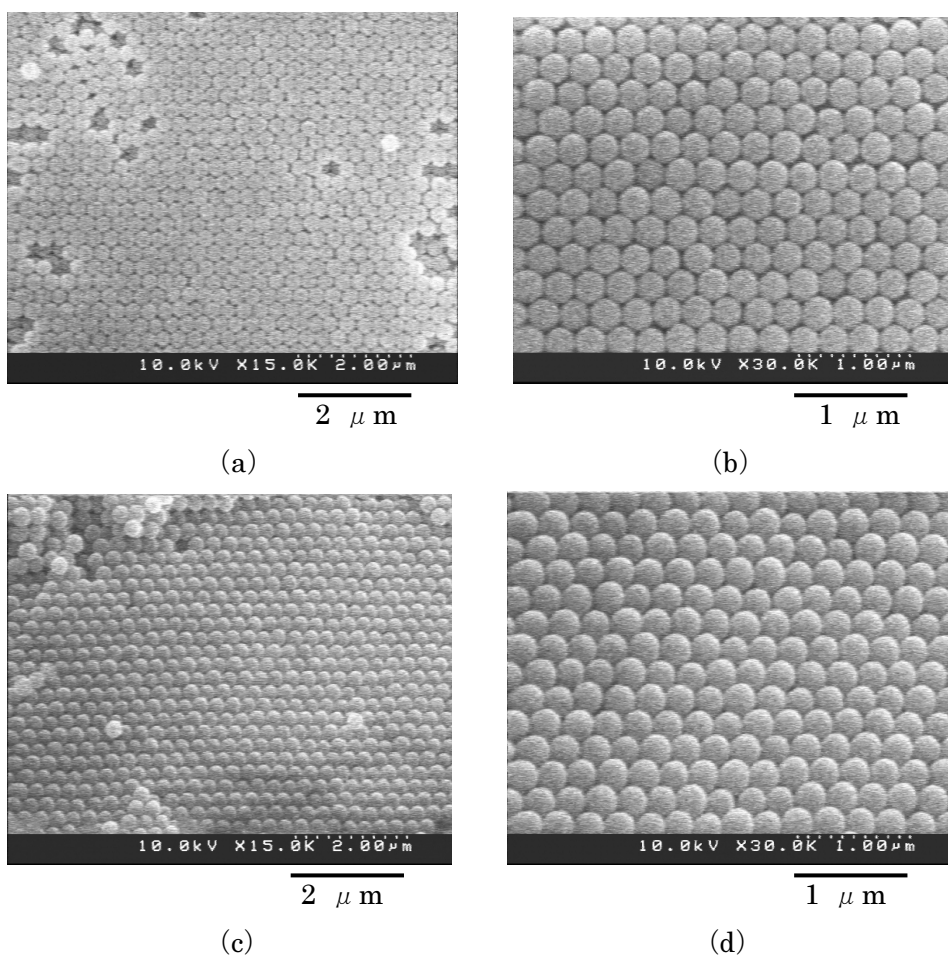


図 4.8 垂直基板間成長法により作製したシリカオパール結晶の SEM 写真。(a)、(b) 表面 SEM 写真。(c)、(d) 断面 SEM 写真。

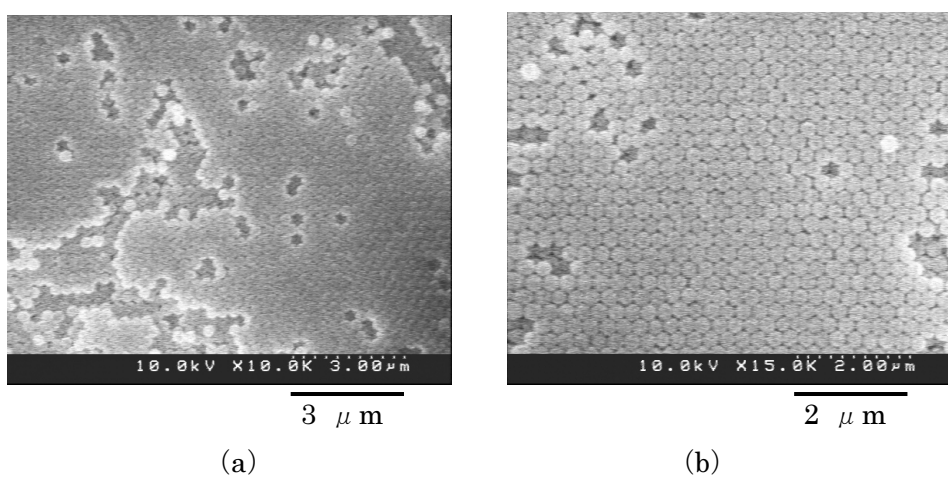


図 4.9 垂直基板間成長法により作製したシリカオパール結晶の表面 SEM 写真。特に凹凸が存在した箇所を示す。

4.4.3 ポリスチレンオパール結晶の観察

ポリスチレン微粒子 (5030A) を用いた結果について述べる。垂直堆積法により作製したオパール結晶は、図 4.4 に示した滴下乾燥法により作製した試料と同様に高い規則性を示した。垂直堆積法では、ポリスチレンオパール結晶は、シリカオパール結晶の場合と同様に滑らかな表面をもつオパール結晶を形成可能であると考えられる。

一方、垂直基板間成長法を用いて作製したオパール結晶は、垂直堆積法を用いて作製した試料ほどの規則性は示さなかった。SEM 写真の一例を図 4.10 に示す。図 (a) に示すように、ポリスチレン微粒子同士が離れている箇所が多く存在した。また、図 (b) に示すような亀裂となる領域が存在した。

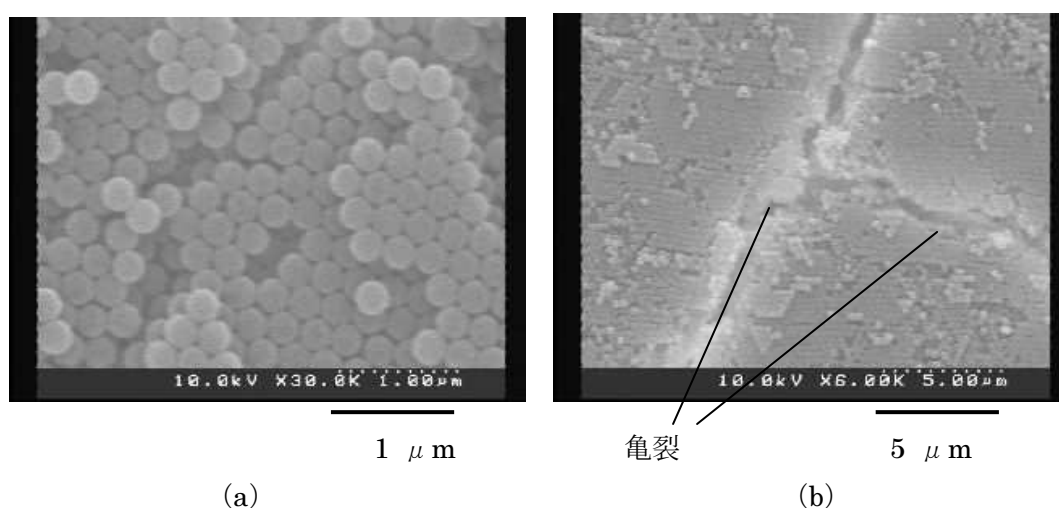


図 4.10 垂直基板間成長法により作製されたポリスチレンオパール結晶の表面 SEM 写真。

4.5 オパール結晶の透過率

4.5.1 シリカオパール結晶の透過率

図 4.11 に、垂直堆積法により作製したシリカオパール結晶の分光透過率を示す。本章における光学特性は、顕微分光（装置：Carl Zeiss Jena GmbH 製、Multi-Channel Spectrometer System、MCS501 UV-NIR）を用いて測定した。波長域 400～1000 nm において、無偏光に対する透過率を評価した。シリカコロイド液は日本触媒製（KE - W30、粒径：259 nm、溶媒：水、CV 値：4.4 %）を用いた。長波長側に見られる光干渉から求めた試料厚みは、各々、3.8 μm、6.1 μm、12.1 μm であった。波長 605 nm 付近に見られる透過率のディップ（くぼみ）はストップバンド（フォトニックバンドギャップ）に対応する。フォトニック結晶としては、ディップ深さが深く、ディップ波長幅も広い方が大きい変調機能を示す。試料厚みに応じて透過率スペクトルが変化するが、試料厚みが厚

いほど平均的に透過率が低下することがわかる。試料厚みが大きいほどディップが深い理由としては、厚み方向の周期の繰り返しが増大することによってフォトニック結晶としての変調が強まっているためと推測される。全体的に透過率が低下する理由としては、試料厚みが大きいほど光散乱効果が増大するためと考えられる。

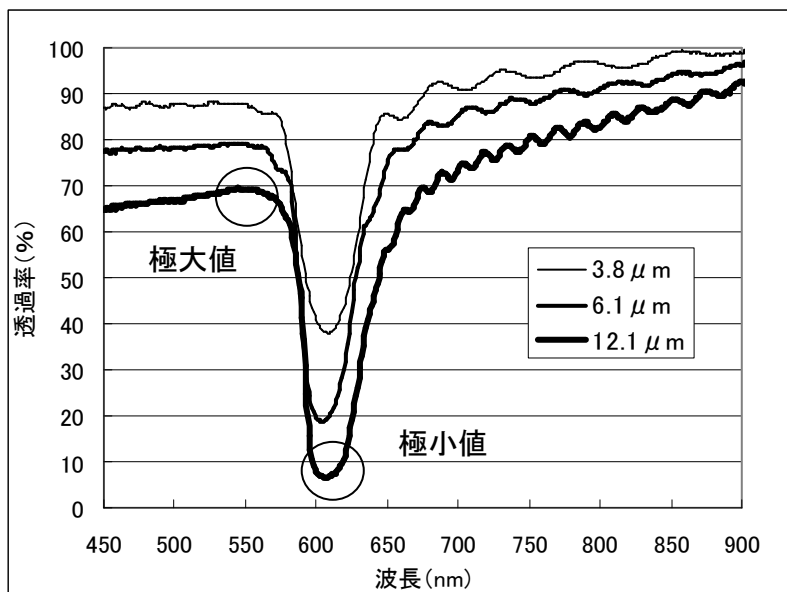


図 4.11 垂直堆積法により作製したシリカオパール結晶の分光透過率。試料の厚みは 3.8 μm 、6.1 μm 、12.1 μm である。○は透過率の極大、極小を示す。

フォトニック結晶としての効果について考察する。ディップ深さを定量化するために、まず、ディップ形状をガウス型と近似し、ストップバンド波長近傍の透過率の極大 (T_{MAX})・極小値 (T_{MIN}) を求めた。ディップ波長より高波長側では干渉による振動波形が透過率スペクトルに影響を与えるため、透過率の誤差が大きくなる。そのため、振動波形が見られない、ディップ波長より低波長側における透過率の極大値を透過率の極大と定義した。

図 4.12 に、透過率の極大・極小値の試料厚み依存性を示す。垂直堆積法、垂直基板間成長法により作製した試料に対して、同じ厚みで比較すると傾向に若干の違いが生じていることがわかる。

図 4.13 に、ディップ深さの試料厚み依存性を示す。図 4.12 で求められた値の比の対数を 10 倍した値 ($10 \times \text{LOG} (T_{\text{MIN}} / T_{\text{MAX}})$) はディップ深さを示し、dB の単位となる。値が小さいほど変調がより強いことを示す。例えば、試料厚み 8 μm の場合では、垂直堆積法で

はディップ深さが・8 dB であるが、垂直基板間堆積法では・6 dB である。したがって、垂直堆積法を用いた方が、より深いディップをもつオパール結晶を形成できると考えられる。

また、ディップの中心波長はフォトリックバンドギャップに対応することから、以下のブラッグの式を用いて近似できる[33,36,37]。

$$\lambda = 2 d_{hkl} (n_{ave}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2} \quad (4.1)$$

$$n_{ave}^2 = n_{opal}^2 f + n_{air}^2 (1 - f) \quad (4.2)$$

ここで用いたパラメーターは以下の通りである。

λ : PBG 波長 (ディップ波長)、 d_{hkl} : 各結晶面に対する周期 (周期間隔)、 n_{ave} : 周期構造物の平均屈折率、 α : 入射角、 n_{opal} : 微粒子の屈折率、 n_{air} : 空隙の屈折率、 f : 微粒子の体積分率

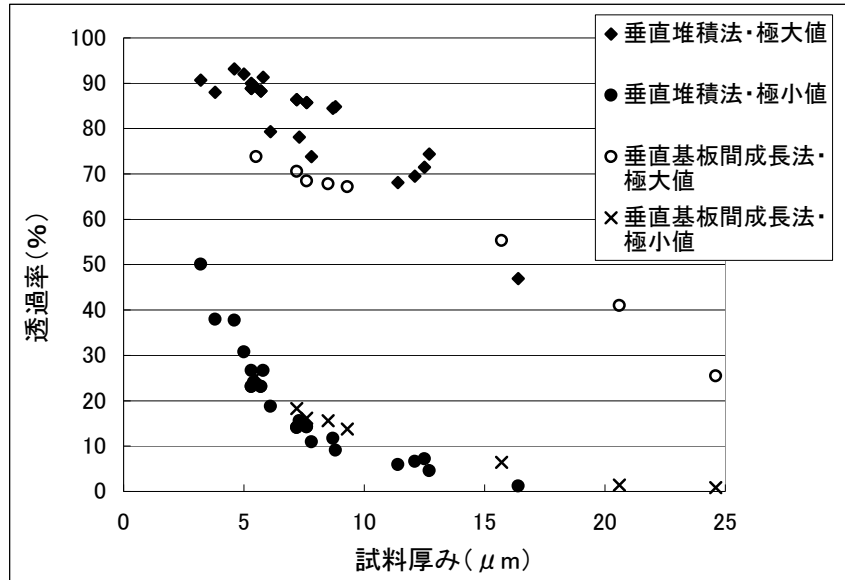


図 4.12 垂直堆積法、および垂直基板間成長法により作製したシリカオパール結晶の透過率極大・極小値の試料厚み依存性。

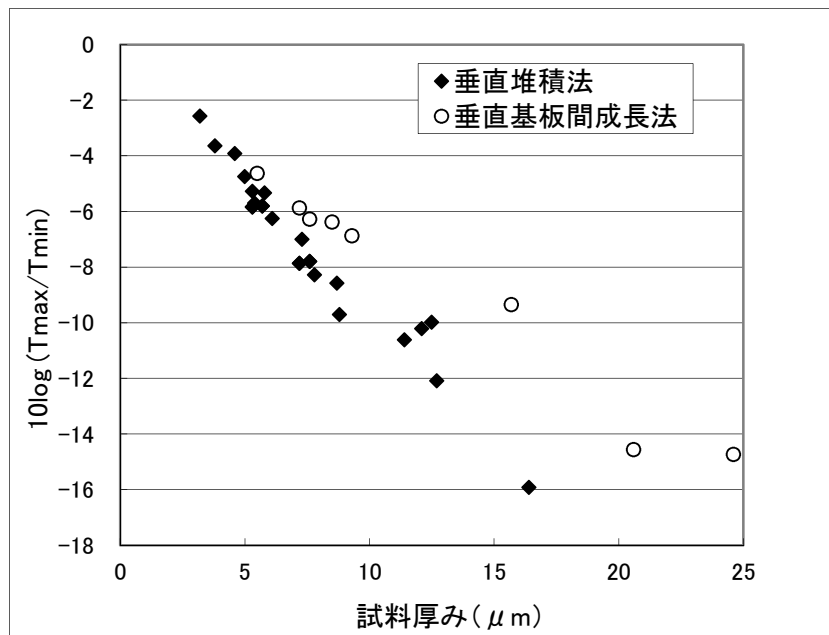


図 4.13 垂直堆積法、および垂直基板間成長法により作製したシリカオパール結晶の透過率極大・極小値から求められるディップ深さ $10 \log (T_{\max} / T_{\min})$ の試料厚み依存性。

4.5.2 ポリスチレンオパール結晶の透過率

図 4.14 に、垂直堆積法を用いて作製したポリスチレンオパール結晶の分光透過率を示す。ポリスチレンコロイド液は Microgenetics Duke Scientific 製(型式:5030A、粒径:290 nm、溶媒:水、CV 値:3.0 %)を用いた。また、長波長側に見られる光干渉による振動から求めた試料厚みは、各々、3.8 μm 、7.7 μm 、9.1 μm であった。いずれの試料においても波長 680 nm 付近にディップが見られる。試料厚みによって平均透過率も含めスペクトルの形状が変化する。試料厚みが大きいほど、全体的に透過率が低下する傾向が見られる。試料厚みに応じてスペクトル形状や平均透過率が変化する傾向はシリカオパール結晶の場合と同様である。

図 4.15 に、垂直堆積法、および垂直基板間成長法を用いて作製したポリスチレンオパール結晶の透過率極大値、極小値の試料厚み依存性を示す。図 4.16 に、透過率における極大値、極小値から求められるディップ深さ $10 \log (T_{\max} / T_{\min})$ の試料厚み依存性を示す。同じ試料厚みで比較すると、垂直堆積法を用いて作製した試料の方がより深いディップ深さを示す。

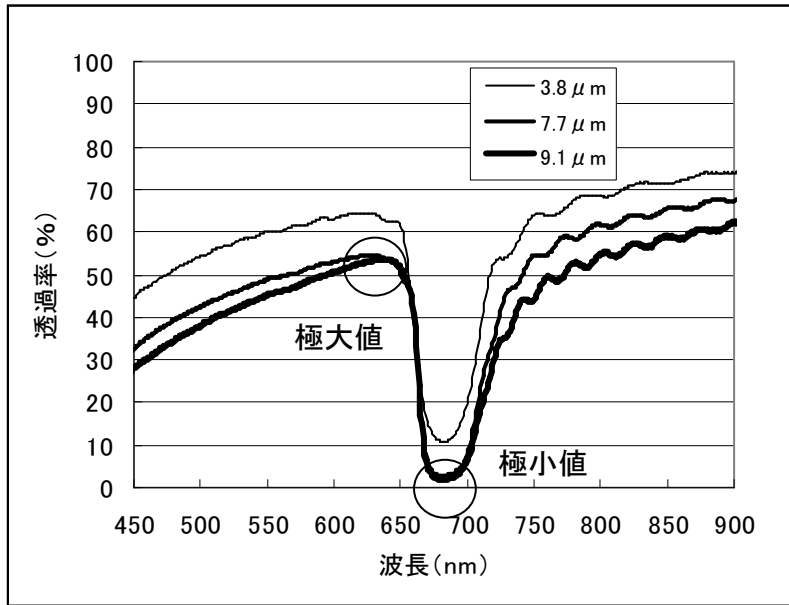


図 4.14 垂直堆積法により作製したポリスチレンオパール結晶の分光透過率。試料厚みは、 $3.8\ \mu\text{m}$ 、 $7.7\ \mu\text{m}$ 、 $9.1\ \mu\text{m}$ である。○は透過率の極大、極小を示す。

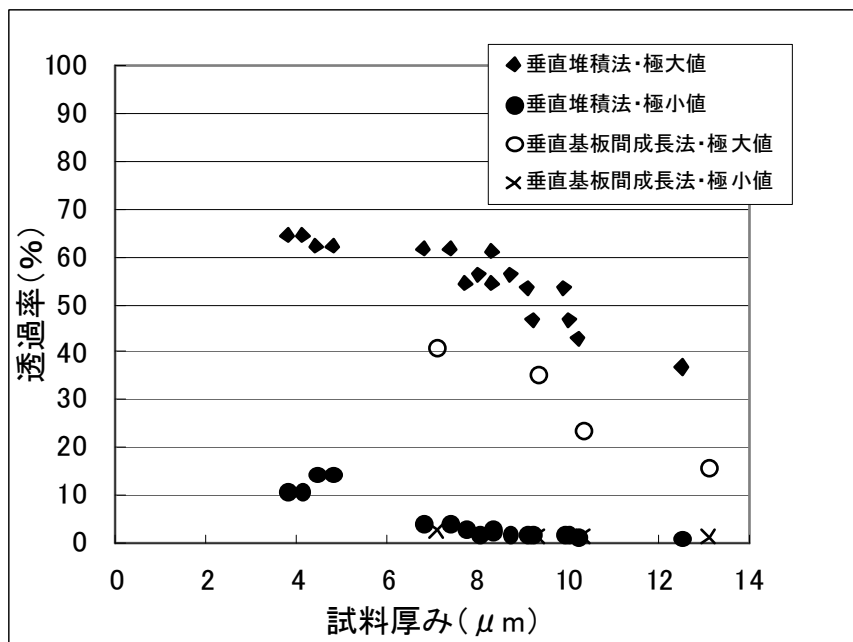


図 4.15 垂直堆積法、および垂直基板間成長法により作製したポリスチレンオパール結晶における透過率の極大値、極小値の試料厚み依存性。

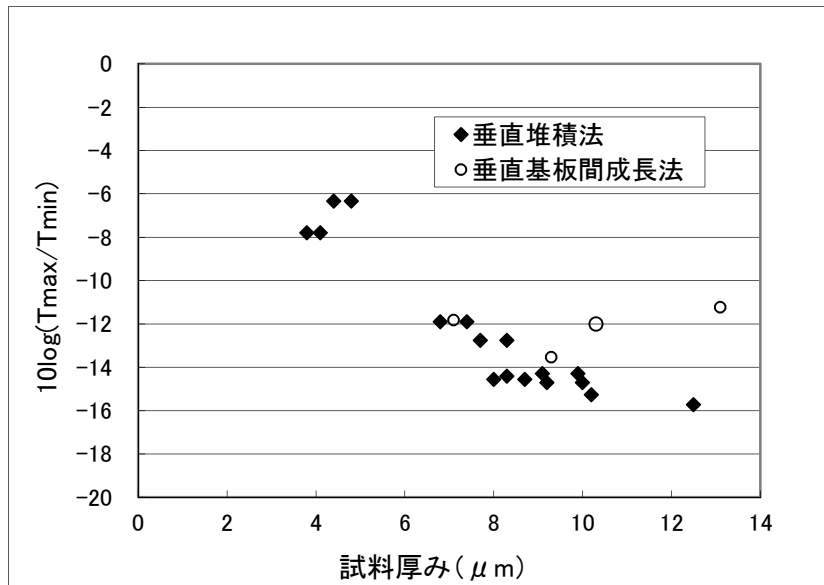


図 4.16 垂直堆積法、および垂直基板間成長法により作製したポリスチレンオパール結晶の透過率における極大値、極小値から求められるディップ深さ $10 \log(T_{\max} / T_{\min})$ の試料厚み依存性。

粒径が異なる Microgenetics Duke Scientific 製のポリスチレン微粒子を用いて試料を作製した。図 4.17 に、型式 5030A、5036A を用いて作製した、ほぼ同じ試料厚みのオパール結晶の透過率を示す。表 4.2 に、型式 5030A、5036A、5043A のポリスチレン粒子を用いた場合のオパール結晶の周期、オパール結晶のディップ波長、ブラッグの式より求められたディップ波長を示す。ブラッグの式を用いた場合には、SEM で測長した周期をもとに、ポリスチレンの屈折率は 1.59 として算出した。

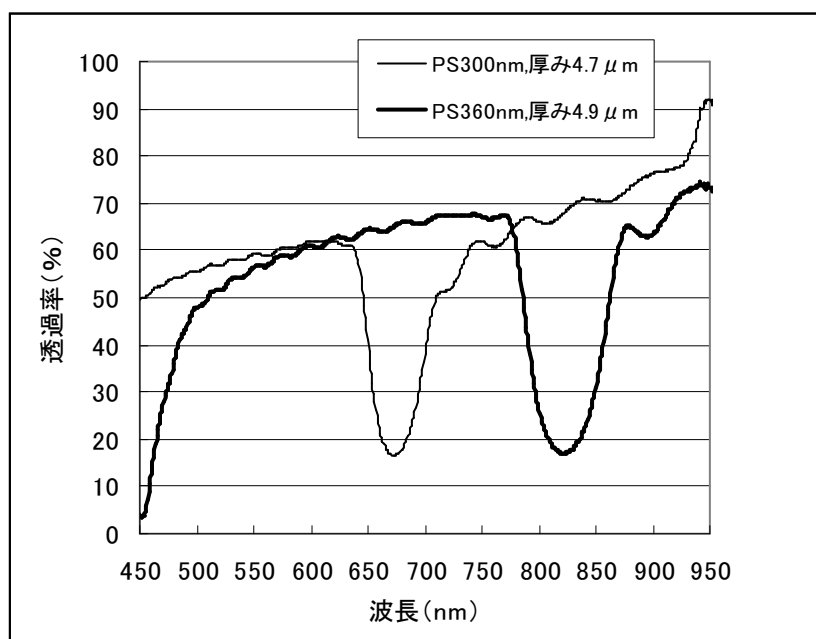


図 4.17 垂直堆積法により作製した、異なる粒子径をもつポリスチレンオパール結晶の分光透過率。

表 4.2 ポリスチレンオパール結晶の平均粒径に対する、試料のディップ波長測定値と、ブラッグの式を用いて求められたディップ波長。単位はいずれも nm。

測長による平均粒径	ディップ波長（実験値）	ディップ波長（ブラッグの式）
290	684	691.3
340	815	810.5
400	966	953.5

4.5.3 オパール結晶作製法の違い

オパール結晶作製方法によって透過率ディップの深さに差が生じる原因について、図 4.18 に示す概念模式図をもとに考察する。垂直堆積法と垂直基板間作製法のいずれにおいても、基板表面には溶媒が濡れ広がることによってメニスカスが形成される。メニスカス内部の溶媒が蒸発することによってコロイド溶液中の微粒子が基板表面に堆積するという点では同じである。SEM 観察の結果からは、垂直堆積法を用いて形成した表面は欠陥が少ないが、垂直基板間成長法を用いて形成した表面は欠陥が多い。この欠陥発生が透過率ディップに影響していると推測される。図 (a) に示すように、垂直堆積法では一枚の基板表面から最密充填構造となるように微粒子は規則配列する。一方、図 (b) のように垂直基板間成長法では 2 枚の基板表面の各々にて微粒子は規則配列する。基板間に形成される空間の体積は初期から変化しないため、基板間においては微粒子同士が引き付けあう力が弱まり、微粒子が存在しない箇所が少なからず生じると考えられる。このような欠陥は光散乱を増加させる要因となる。以上より、垂直基板間成長法では垂直堆積法と比較して、最終的に形成されたオパール結晶における光学特性の波長平均値が低くなり、フォトニックバンドギャップとしての効果も弱まると推測される。

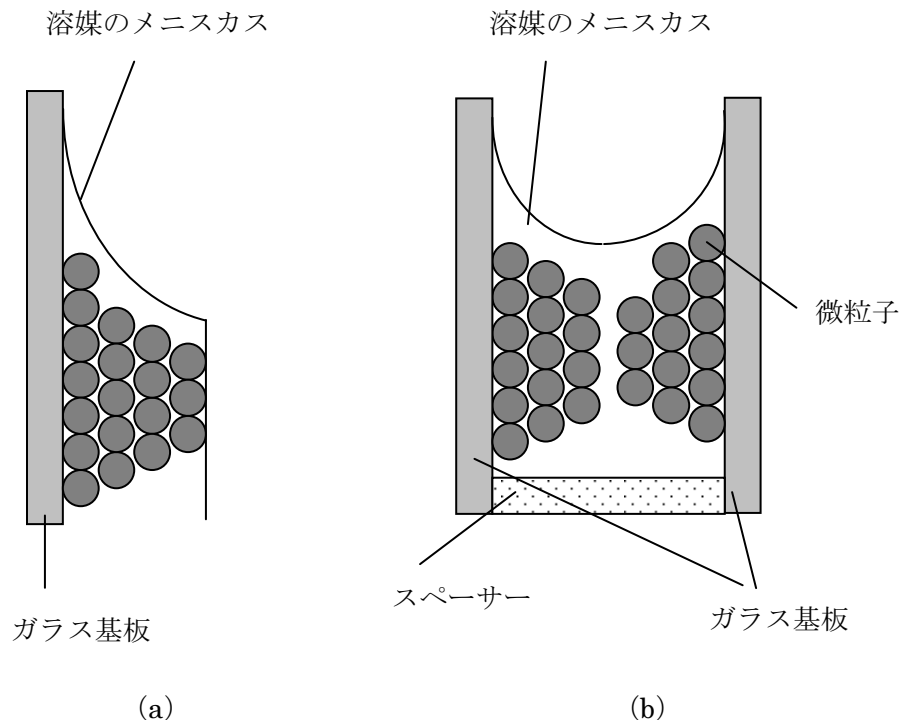


図 4.18 オパール結晶形成時における溶媒のメニスカスを示す概念模式図。(a) 垂直堆積法、(b) 垂直基板間成長法。

4.6 構造転換概要

本論文では、シリカ微粒子もしくはポリスチレン微粒子からなるオパール結晶を元型に用いて、他の材料からなる逆オパール構造、およびハロー構造への構造転換を行った。

図 4.19 に、構造転換が可能な構造と材料の組み合わせを示す。転換後の構造に関しては、逆オパール構造、ハロー構造が挙げられる。最終的に強変調な周期性構造物を形成するためには、単分散性の良好な材料の選択や、転換可能な材料やプロセスのメカニズム、転写後の均一性、基板上に形成可能なデバイスへの適用性などを総合的に検討する必要がある。材料に関しては、オパール結晶では単分散性という指標からシリカ微粒子もしくはポリスチレン微粒子を選定し、オパール結晶を形成する。選定したオパール結晶材料に対して、微粒子間の空隙に充填可能な材料を選定する。充填材料としては、充填時には液状であり、後に固化可能な材料が好ましい。光硬化性樹脂などの硬化前樹脂であれば、微粒子間に隙間無く流し込み、光重合によって光硬化させることが可能である。さらに微粒子をエッチングによって除去することで、ポリマーによる逆オパール構造を得ることができる。また、ポリスチレン微粒子は有機物であり、数百度で熱消失することが知られている。そのため、構造転換を行う材料の焼成の工程を利用して除去することが可能である。その場合には充填材料として金属の無機化合物の溶液を用意すれば、ゾルゲル法により金属酸化物構造体を得ることができる。例えば、溶液としてチタンアルコキシドを用いた場合には、チタニア (TiO_2) を形成可能である。元型のオパール結晶を形成する微粒子の直径が数百 nm レベルの場合には、充填材料として数 nm の直径のナノ粒子を用いる方法もある。数 nm サイズのナノ粒子は、溶媒の乾燥によって外観上薄膜状になる。ナノ粒子の材料としては、一般的にシリカやチタニアが知られている。

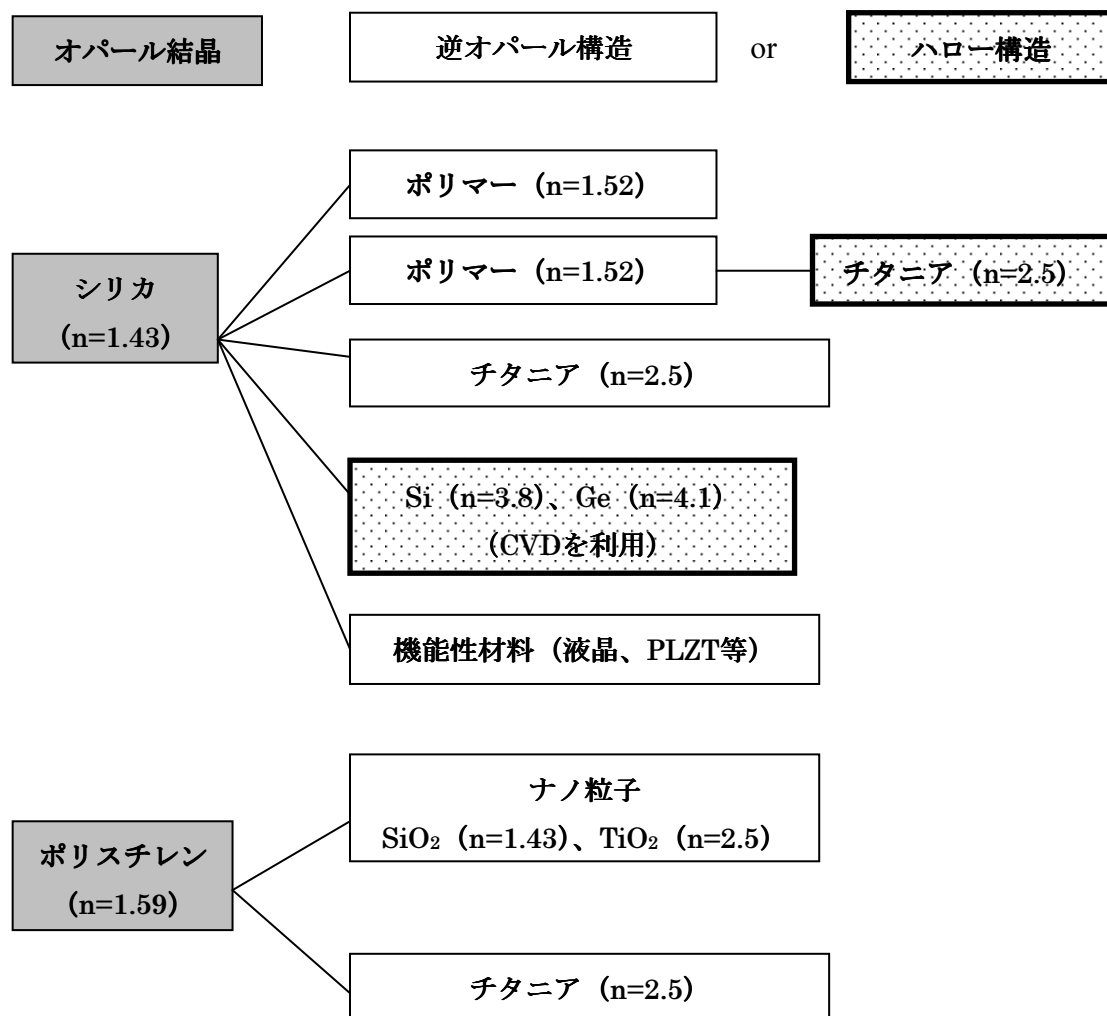


図 4.19 構造転換の種類と利用される材料の関係を示す模式図。左側はオパール結晶である。まず、シリカ微粒子もしくはポリスチレン微粒子からなるオパール結晶を形成する。その後、右側に示す材料を用いて逆オパール構造、もしくはハロー構造に構造転換を行う。屈折率 n は可視光領域におけるおおよその値を示す。

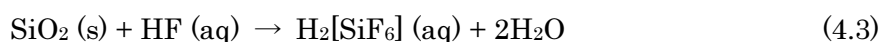
4.7 樹脂を用いた逆オパール構造の作製

4.7.1 転写法による基板上への樹脂逆オパール構造の作製

まず、シリカオパール結晶を垂直堆積法により作製した。微粒子としては単分散性の良いシリカ（日本触媒製、KE - W30、粒径：259 nm、溶媒：水、CV 値：4.2 %）を用いた。また、光硬化型樹脂（協立化学産業製、エポキシ系、No.8740 改 3、屈折率：1.59）としては比較的屈折率の高い材料を用いた。

図 4.20 に、基板上に樹脂の逆オパール構造を作製する工程の断面模式図を示す。まず、

石英基板を硫酸・過酸化水素水を用いて洗浄した。その後、石英基板をシリカコロイド液（シリカ濃度：約 1 wt%）中にはぼ垂直に立て、数日間放置した。石英基板はシリカ微粒子を規則配列する上で、親水性を示し、濡れ性を向上させることができる基板として選択された。試料を放置することで溶媒が乾燥し、基板表面にオパール結晶が成長した（図（a））。次に、図（b）に示すように、テフロンスペーサー（厚み 100 μm ）を介して樹脂基板（東北マテリアルス製、ポリカーボネート、30 mm×30 mm ×1 mm t）と平行に石英基板を配置し、クリップを用いて固定した。その後、基板間およびシリカ微粒子間にシリンジを用いて光硬化型樹脂モノマーを注入した。光硬化型樹脂は、毛細管現象によって未充填箇所無く微粒子間に充填された。紫外線照射と熱養生（120 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分）の後、光硬化型樹脂は重合した。その後、図（c）に示すようにテフロンスペーサーを取り除いた。さらに、図（d）に示すように、約 1 週間、フッ酸（2 wt%）中に浸した。その結果、図（e）に示すように石英基板およびシリカ微粒子がエッチングされた。シリカ微粒子を用いた場合には、微粒子成分は SiO_2 であり、 SiO_2 はフッ化水素酸（フッ酸、HF）を用いてウェットエッチングにより除去することが可能である。 SiO_2 と HF の一般的な化学反応式は以下のよう表される。



その結果、図（f）に示すように光硬化型樹脂からなる周期性構造物が樹脂基板上に形成された。これはシリカオパール結晶の反転構造である逆オパール構造であり、オパール結晶の反転構造が対向する基板上に転写される作製方法である。

図 4.21 に、元型となるオパール結晶、および作製された樹脂逆オパール構造の表面 SEM 写真を示す。いずれも表面観察上は（111）面にて規則配列しており、大きな歪みなどは見られなかった。

ウェットエッチングが行われるメカニズムについて説明する。図 4.22 に、オパール結晶（111）面における概念模式図を示す。オパール結晶においては、第一微粒子層と第二微粒子層にて接触点が存在する。第一、第二という区別はどちらが上下の層の場合でも同様に考えることができる。これらの接触点は、球形の微粒子同士が空間的に接する点に対応する。オパール結晶作製後にアニール処理を施すことにより、微粒子同士はより強固に結びつく。微粒子同士の接触点が存在することは、図 4.20（d）においてシリカ微粒子をエッチング除去する際に空間的なつながりを形成するという点で重要である。フッ酸による一つのシリカ微粒子のエッチングが完了すると、接触点を通じて隣接するシリカ微粒子にフッ酸が流れ、その微粒子のエッチングを行う。最終的にオパール結晶を形成するシリカ微粒子全体がフッ酸によりエッチングされる。形成された逆オパール構造の SEM 観察では、これらの接触点が小窓状の小さい空隙として観察される。

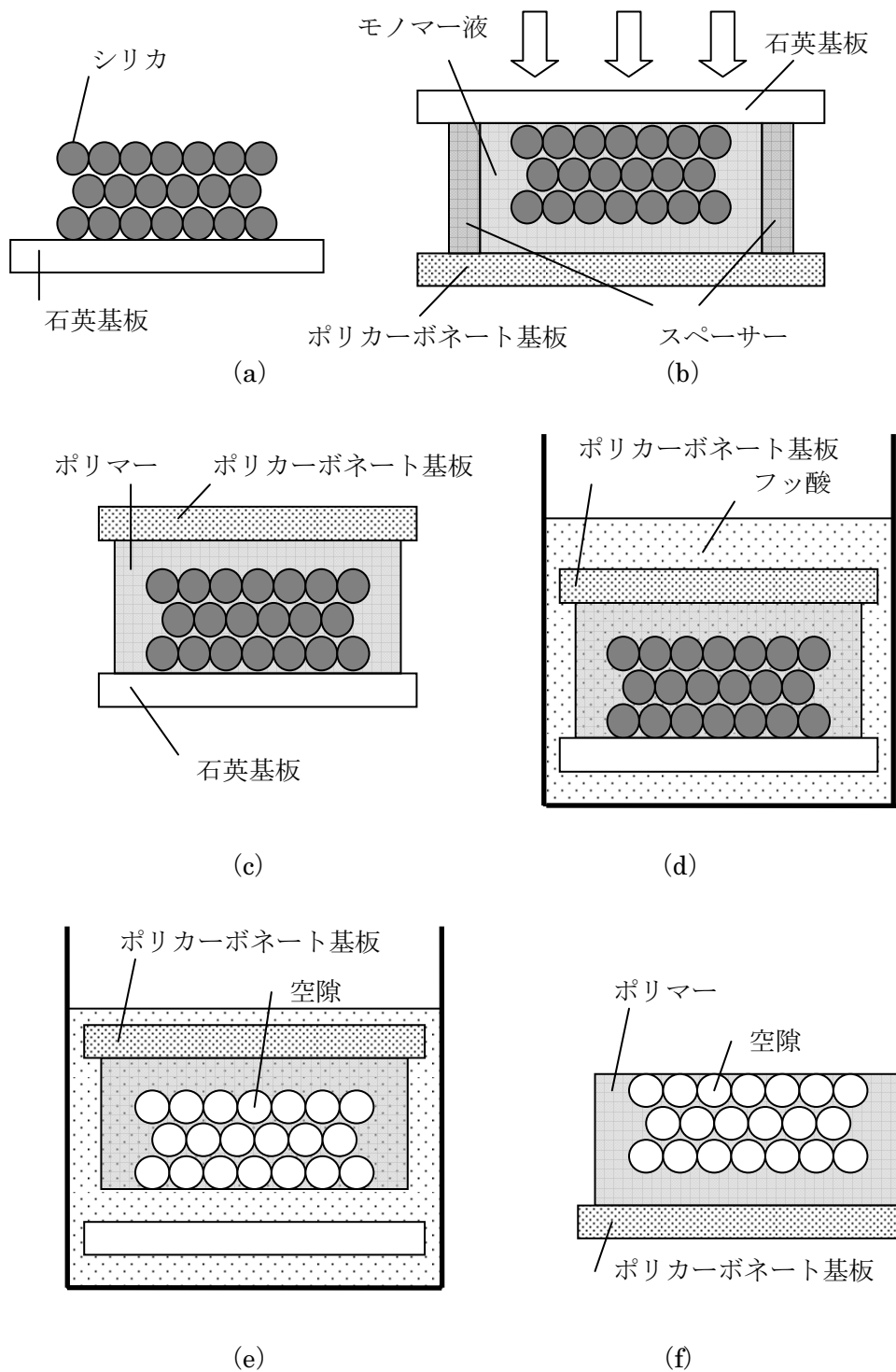
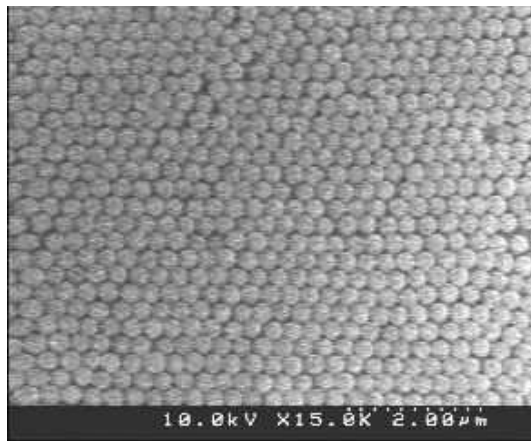
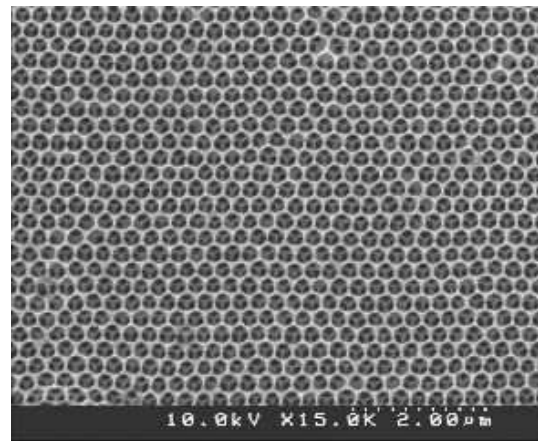


図 4.20 基板上への逆オパール構造を作製する工程を示す断面模式図。(a) オパール結晶作製。(b) モノマーの充填後に紫外線照射による光硬化。(c) ナフロンシートの取り外し。(d) フッ酸液への浸漬。(e) エッチングによるシリカ微粒子のエッチング除去。(f) ポリカーボネート基板上に逆オパール構造が形成される。



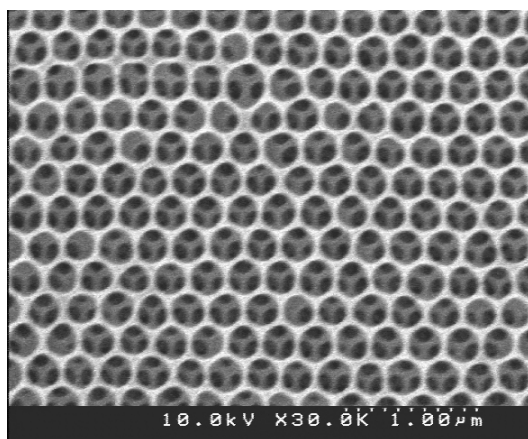
2 μ m

(a)



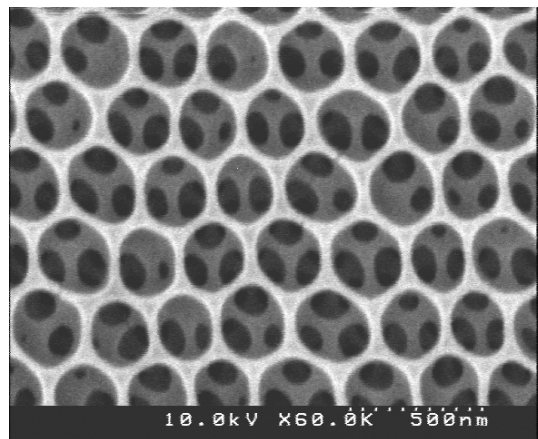
2 μ m

(b)



1 μ m

(c)



500 nm

(d)

図 4.21 表面 SEM 写真。(a) 元型となるシリカオパール結晶、(b) ～ (d) 樹脂基板上の逆オパール構造。

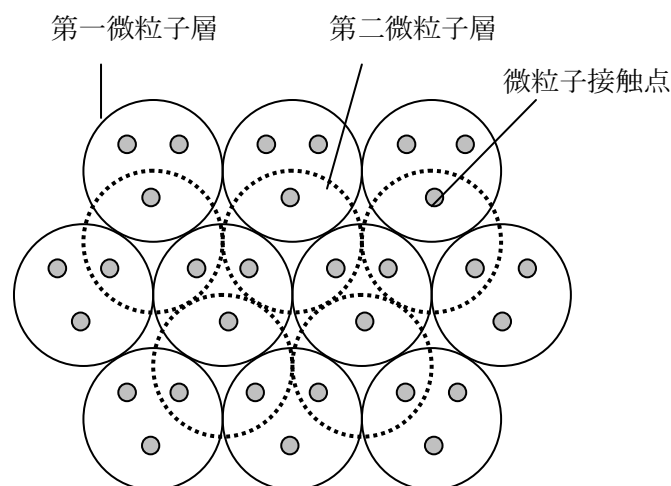


図 4.22 オパール結晶 (111) 面における概念模式図。第一微粒子層と第二微粒子層の接触点が存在し、これらが樹脂逆オパール構造においては小さい空隙となる。

4.7.2 自己保持型樹脂逆オパール構造の作製

自己保持型の逆オパール構造を作製し、形状および光学特性を比較した。作製工程を図 4.23 に示す。自己保持型の場合には、図 (b) に示すように対向基板としてナフロンシートを用い、紫外線硬化後のフッ酸エッチング前にナフロンシートを取り外した。ナフロンシートは光硬化型樹脂に対して剥離性を有するため、このようなプロセスが可能である。他の工程は転写法と同様である。フッ酸エッチング後にはフィルム状の樹脂逆オパール構造が形成された。

図 4.24 に、自己保持型樹脂逆オパール構造の SEM 写真を示す。樹脂の収縮によって逆オパール構造の空隙は完全な球形とはならず、若干形状に歪みが生じた。空隙同士を繋ぐ空隙は、観察される空隙と観察されない空隙が存在した。これは元型となるオパール結晶にて必ずしもシリカ微粒子同士が最近接微粒子と接していないことを示す。そのような条件においても逆オパール構造が構成されていることから、微粒子同士がいずれかの箇所で接触していればフッ酸によるエッチングは進行すると考えられる。

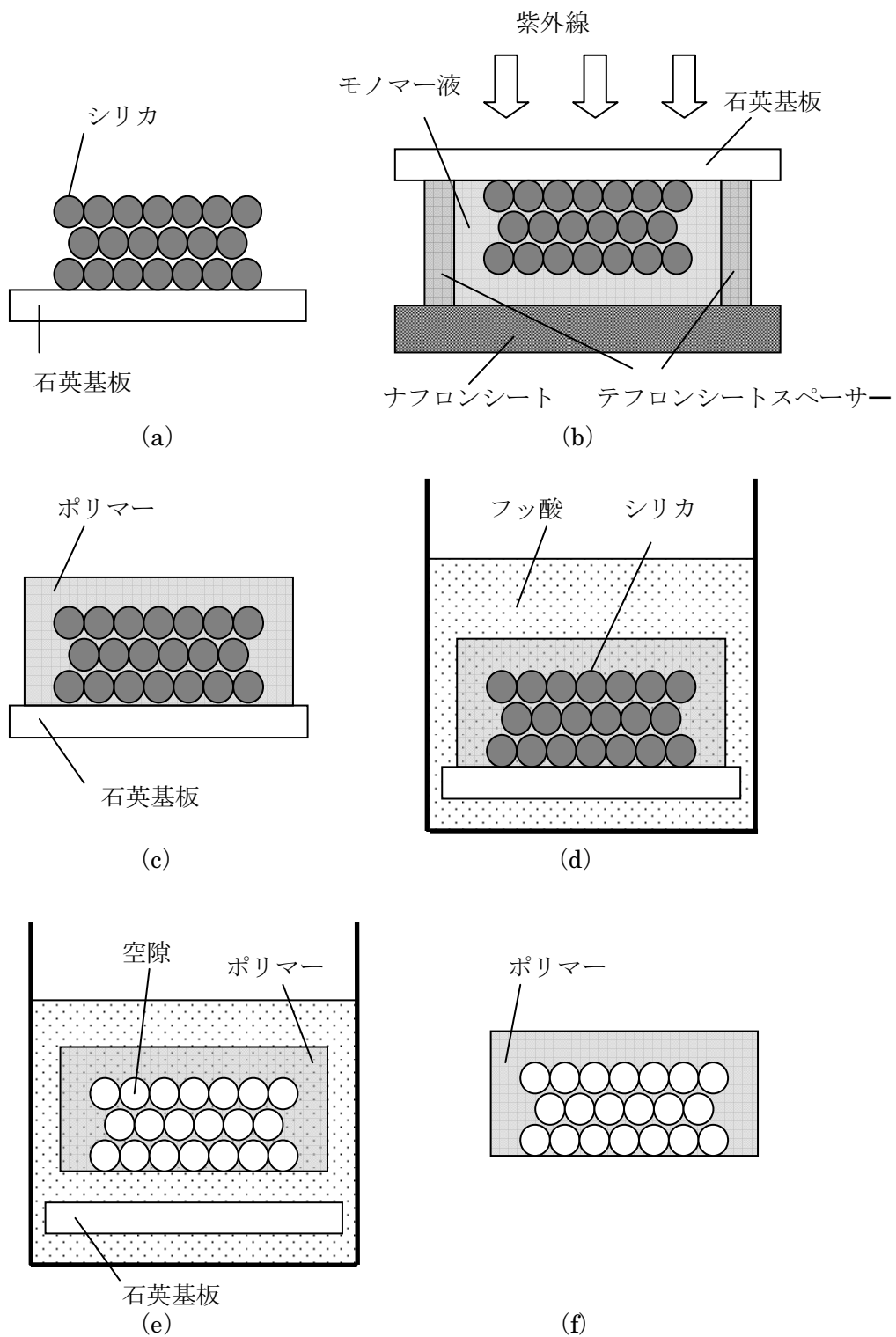


図 4.23 自己保持型樹脂逆オパール構造の作製手順を示す模式図。(a) シリカオパール結晶作製、(b) モノマーの充填後に紫外線照射による光硬化、(c) ナフロンシートの取り外し、(d) フッ酸液への浸漬、(e) エッチングによるシリカ微粒子のエッチング除去、(f) 最終的に形成した自己保持型樹脂逆オパール構造。

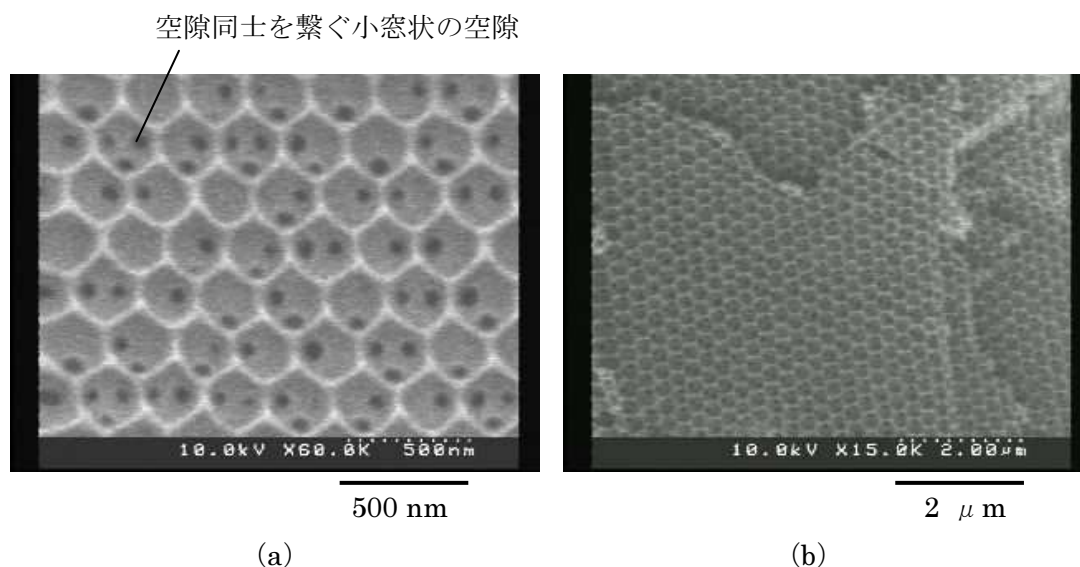


図 4.24 自己保持型樹脂逆オパール構造の SEM 写真。

4.7.3 作製法による樹脂逆オパール構造の光学特性比較

光学特性として、フォトニック結晶としての性質であるディップ波長、およびディップ深さを評価することにより光学性能を調べることができる。

図 4.25 に、シリカオパール結晶、および樹脂逆オパール構造の分光透過率を示す。試料厚みはいずれも $5.2 \mu\text{m}$ である。シリカオパール結晶と、樹脂からなる逆オパール構造では、ディップ波長やディップ深さ、およびディップ幅が異なることがわかる。

樹脂逆オパール構造においては、自己保持型による構造物の方が転写法による構造物より、低波長側にディップが見られる。定量的な比較を行うため、各構造物のディップ波長の試料厚み依存性を図 4.26 に示す。測定点数は各構造物に対して、試料厚み $5 \mu\text{m}$ 以下、および試料厚み $5 \mu\text{m}$ 以上で各 40 点、計 80 点である。ディップ波長は、ディップ形状をガウス型と近似したときの極小値とした。各構造物において、極小値波長は試料厚みによらずほぼ一定であることがわかる。ディップ波長の測定点すべての平均値および標準偏差を表 4.3 に示す。逆オパール構造の作製法による比較を行うと、自己保持型のディップ波長 520 nm の方が、転写法による 540 nm の値よりも短い。これは周期の収縮のためと思われる。また、ディップ波長の標準偏差は自己保持型逆オパール構造では約 8 nm と大きい、転写法では約 4 nm であり、シリカオパール結晶の標準偏差である約 4 nm と同等であることから転写による湾曲等の物理的な変形がなく作製できていると言える。ブラックの式により求められる PBG 波長は、シリカオパール結晶では屈折率 1.43、充填率を 0.74 として求めた実効屈折率 1.33、周期 259 nm に対して 563 nm である。樹脂逆オパール構造では、屈折率 1.59、充填率を 0.26 とした場合の実効屈折率 1.18 を用いて、自己保持型では周期 250 nm に対してディップ波長は 483 nm 、転写法では周期 257 nm に対してディップ波長

は 496 nm である。測定値との誤差はオパール結晶では約 5 %、自己保持型逆オパール構造では約 8 %、転写法逆オパール構造では約 9 % である。ブラッグの式により求められるディップ波長よりも測定値はやや長波長であるが、誤差は小さい。誤差が生じる要因としては、シリカ微粒子の屈折率が正確ではない可能性がある。シリカ微粒子の屈折率は、保管履歴や熱養生などにより変化するためである[34]。PBG 波長から透過率極大値における波長の値を引き、2 倍した値である $\Delta\lambda$ ($=2 \times (\lambda_{\min} - \lambda_{\max})$) の平均値は、シリカオパールでは 82 nm (標準偏差 12 nm)、自己保持型樹脂逆オパール構造では 109 nm (標準偏差 16 nm)、転写法樹脂逆オパール構造では 115 nm (標準偏差 10 nm) であった。 $\Delta\lambda$ はディップ波長を中心に反射が生じる波長に対応する。また、 $\Delta\lambda$ を λ_{\min} で割った値 ($=2 \times (\lambda_{\min} - \lambda_{\max}) / \lambda_{\min}$) の平均値は、シリカオパールでは 0.14、自己保持型および転写法による樹脂逆オパール構造では 0.21 であり、バンド構造理論とも一致した[22, 35]。樹脂逆オパール構造では、シリカオパール結晶と比較してディップ幅が大きいことから、変調がより強いことがわかる。

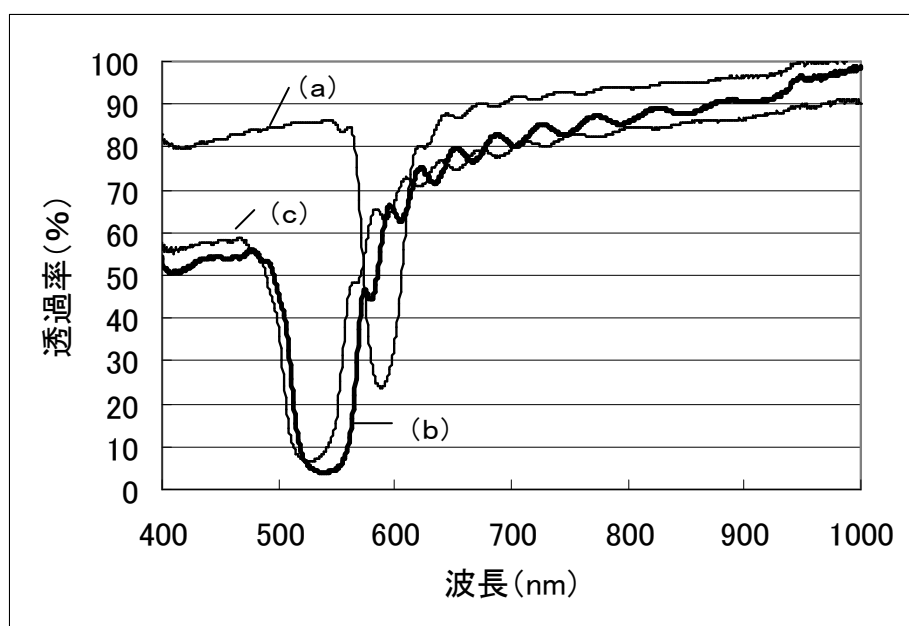


図 4.25 シリカオパール結晶、樹脂逆オパール構造の透過率。試料厚みはいずれも 5.2 μ m。(a) シリカオパール結晶、(b) 転写法による樹脂逆オパール結晶、(c) 自己保持型の樹脂逆オパール結晶。

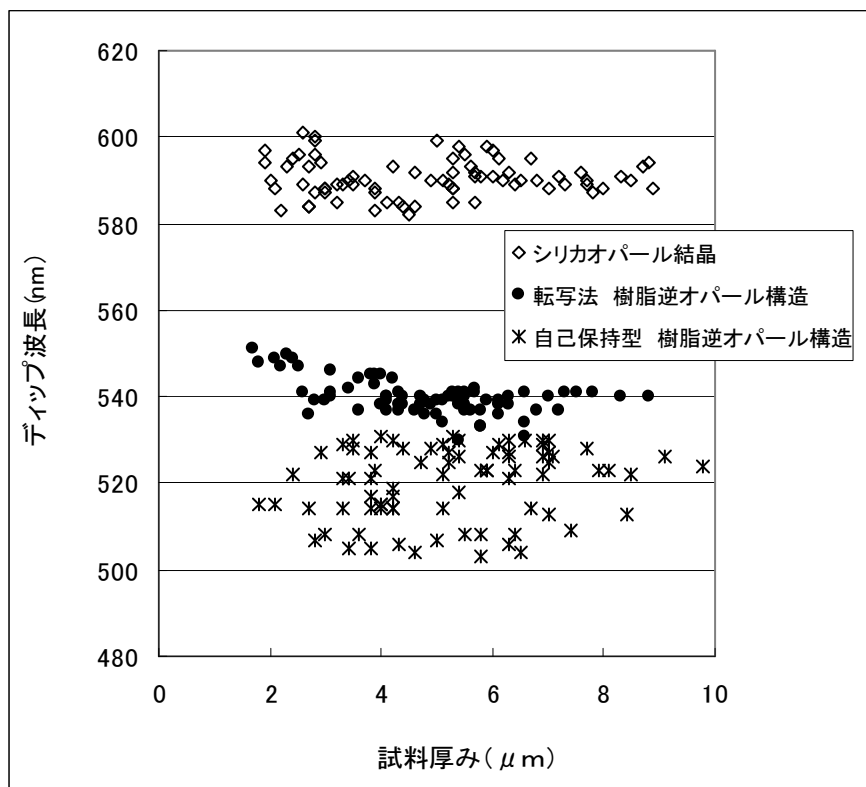


図 4.26 シリカオパール結晶、および樹脂逆オパール構造におけるディップ波長の試料厚み依存性。

表 4.3 シリカオパール結晶、および樹脂逆オパール構造の特性。

	オパール結晶	自己保持型逆オパール	転写法逆オパール
ディップ波長測定平均値 (nm)	591	520	540
ディップ波長測定標準偏差 (nm)	4	8	4
SEM 観察による周期 (nm)	259	250	257
材質屈折率	1.43	1.59	1.59
平均屈折率	1.33	1.18	1.18
ブラッグの式によるディップ波長 (nm)	563	483	496
ブラッグの式と測定値の誤差 (%)	4.9	7.7	8.8

図 4.27 に、オパール結晶、および逆オパール構造におけるディップの極大・極小値の試料厚み依存性を示す。透過率極大値は、ディップ形状をガウス型と近似し、短波長側の値とした。ディップの短波長側を用いたのは、高波長側では干渉による波形が透過率スペクトルに影響を与えるためである。試料厚みが大きくなるほど極大・極小値が小さくなるのは、周期性増大によって変調が強まっていることのほか、光散乱も強まるためであると考えられる。試料厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上にて、逆オパール構造のディップ波長における透過率が一定となっているのは、測定装置の測定限界のためと推測される。

図 4.27 に示すディップの極大 (T_{MAX})・極小値 (T_{MIN}) の比の対数を 10 倍した値 ($10 \times \text{LOG} (T_{\text{MIN}} / T_{\text{MAX}})$) はディップ深さに対応し、dB の単位となる。この値が小さいほど変調がより強いことを示す。図 4.28 に、ディップ深さ ($10 \times \text{LOG} (T_{\text{MIN}} / T_{\text{MAX}})$) の試料厚み依存性を示す。試料厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上にて、逆オパール構造における値が飽和しているのは、図 4.27 に示す極小値の場合と同様に、装置の測定限界のためであると推測される。 $5\ \mu\text{m}$ 以下の試料厚みにおいてオパール結晶の値と逆オパール構造の値を比較すると、逆オパール構造の方がより小さい値である。これは同試料厚みにて逆オパール構造の方が強変調を示すことを表している。同程度の変調を得るためには、樹脂の逆オパールではシリカオパール結晶と比較して約 $1/3$ の試料厚みでよいことがわかる。試料の厚みを小さくできることは、オパール結晶形成の際に生じる積層欠陥の全体数を低減することができ、周期性構造物の高品質化につながる。

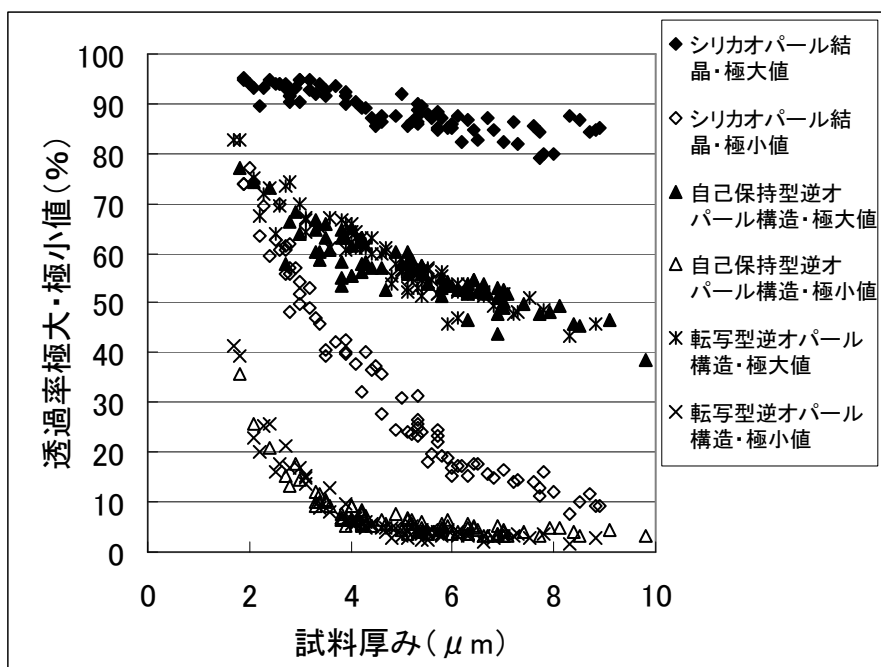


図 4.27 シリカオパール結晶、および樹脂逆オパール構造のディップの極大・極小値。

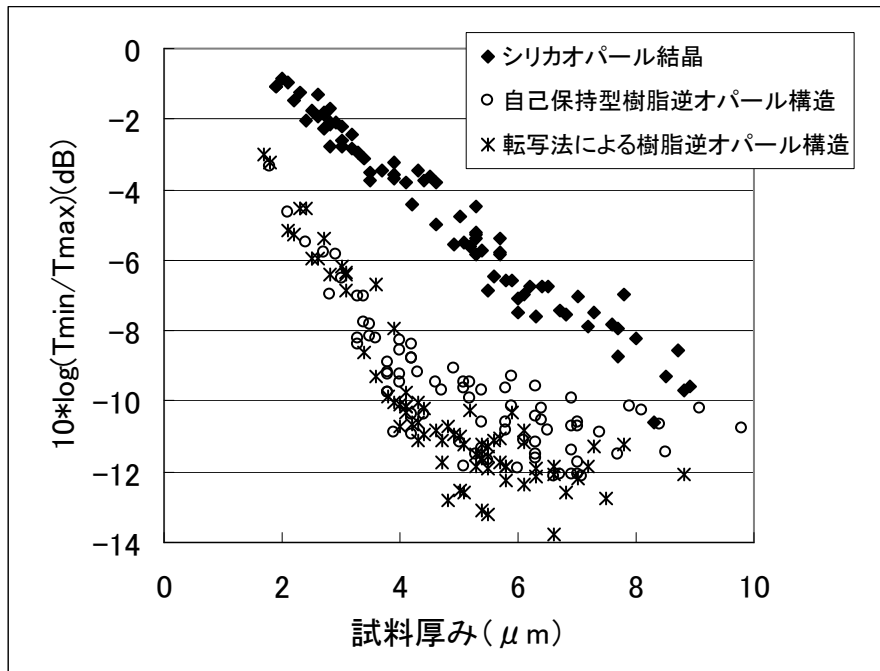


図 4.28 シリカオパール結晶、および樹脂逆オパール構造のディップ深さ ($10 \times \text{LOG}(T_{\text{MIN}}/T_{\text{MAX}})$) の試料厚み依存性。

4.7.4 パターニングされた基板を用いた樹脂逆オパール構造

周期構造の中に選択的に非周期構造を作製することは、フォトニック結晶を用いた光デバイスにおいて重要な技術課題である。1つの方法として、ガラス基板上に有機材料レジストなどを用いて微粒子のサイズより大きい構造のパターニングをあらかじめ施した基板を利用して構造転換を行うことによってガラス基板上のパターンを樹脂基板に転写することが可能である。本論文では、有機レジスト（フォトリソ）からなるライン&スペースのパターニングが施されたガラス基板を用いてオパール結晶を形成し、その後、構造転換を行うことによりライン間に樹脂逆オパール構造が形成された構造を作製した。

ライン&スペースのレジストパターニングが施されたガラス基板の SEM 写真を図 4.29 に示す。形成されたラインパターンの断面は台形状であり、長さは上底約 $12 \mu\text{m}$ 、下底約 $18 \mu\text{m}$ 、高さ約 $6 \mu\text{m}$ であった。

最終的に作製された樹脂逆オパール構造の金属顕微鏡写真を図 4.30 に示す。周期性構造物の箇所は反射光により呈色していたことから、周期性構造物が形成されていることを確認した。

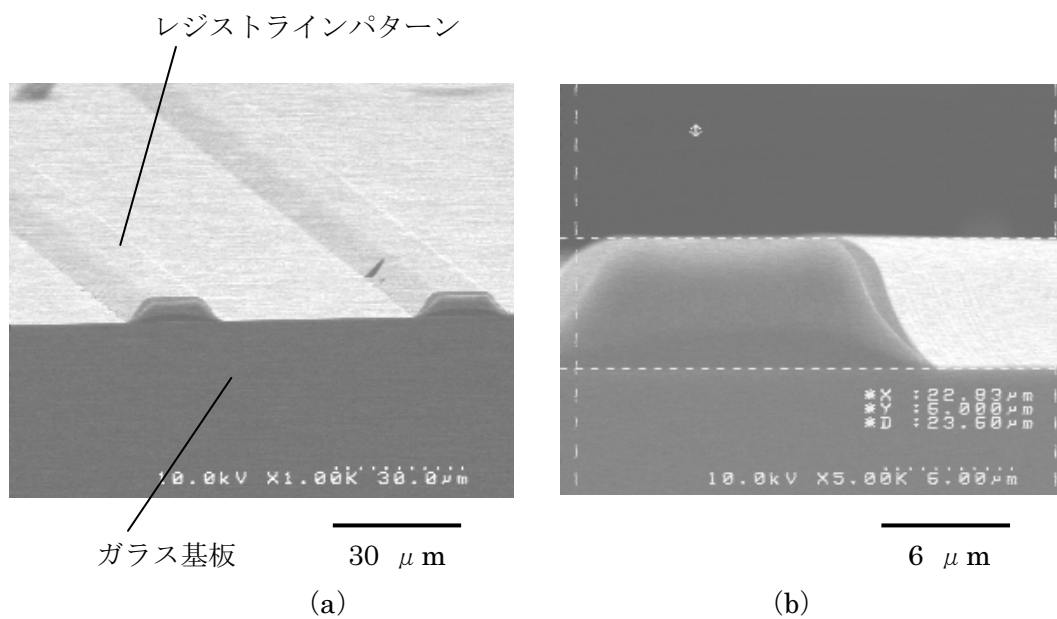


図 4.29 ライン&スペースのレジストパターンが形成されたガラス基板の SEM 写真。

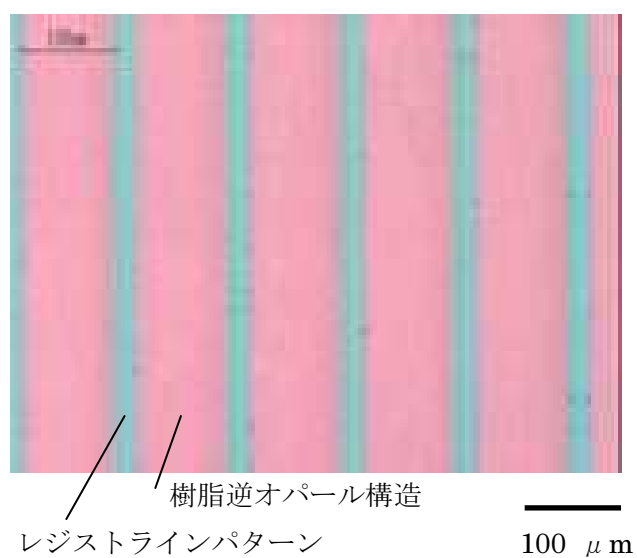
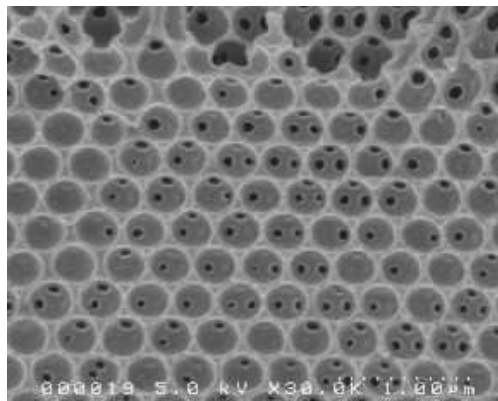


図 4.30 パターン基板上に作製された樹脂逆オパール構造の金属顕微鏡による表面写真。

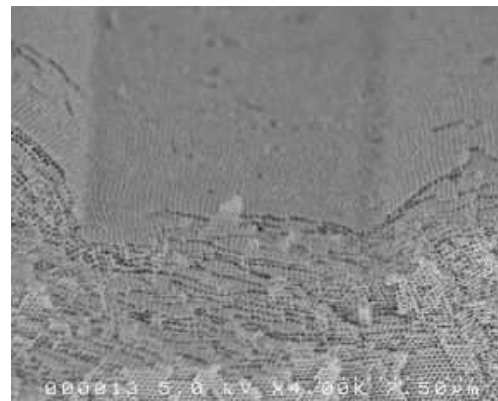
樹脂逆オパール構造の断面観察について述べる。断面観察用試料の作製については、断面観察を行う場合には、樹脂基板を利用しているため、シリコン基板と異なり、へき開により観察可能な断面を全面的に作製することは困難である。断面観察用に、ウルトラミクロトームおよびクライオミクロトームによる断面作製を試みたが、ウルトラミクロトームでは逆オパール構造を形成する球形の空隙が変形した。また、変形を抑制する目的からクライオミクロトームによる試料作製を試みたが、低温にした際に樹脂が変質するような現象が見られ、観察可能な試料は作製できなかった。そのため、へき開によって部分的に形成された平滑な断面を観察することにした。観察箇所の選定基準としては、湾曲や潰れなどが無い箇所とした。また、レジストラインパターンの部分は基板から剥離する箇所も存在したため、そのような箇所に対しても観察を行った。

図4.31に、観察した樹脂逆オパール構造の断面SEM写真を示す。図（a）より、断面観察においても上面観察の場合とほぼ同様の規則性をもつ樹脂逆オパール構造が観察された。球形の空隙の周期は約320 nmであり、シリカ微粒子の粒径とほぼ等しかった。構造物の大きさは試料厚みによらずほぼ一定であり、空隙に歪みは発生していなかった。図（b）、および図（c）は、レジストラインパターンが基板から剥離した箇所の観察写真である。剥離が生じていることから、レジストラインパターンと光硬化型樹脂との密着性は高くないと考えられる。この理由としては、レジストラインパターンを用いたプロセスでは、プリベークやポストベークの工程にてレジスト材料表面が改質している可能性がある。レジストラインパターンが剥離している箇所は、周期性構造物の中の非周期箇所に相当し、見かけ上、導波路のようになっているとみなすことができる。将来的には、周期構造物の中にこのような非周期箇所を制御して形成する技術開発が必要となる。



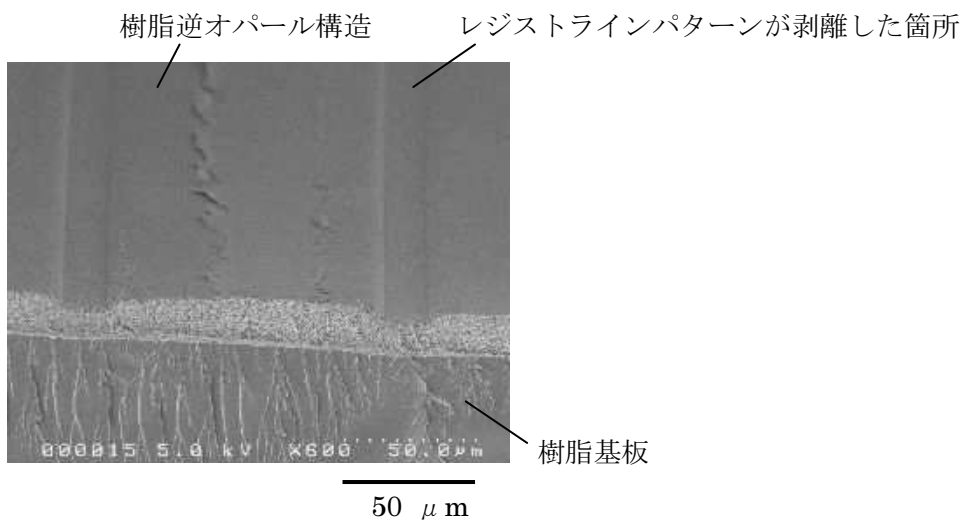
1 μm

(a)



7.5 μm

(b)



50 μm

(c)

図 4.31 転写法による樹脂逆オパール構造の SEM 写真。(a) 断面 SEM 写真、(b) 高倍率での鳥瞰図、(c) 低倍率での鳥瞰図。

4.8 ナノ粒子を用いた逆オパール構造の作製

無機材料への構造転換は、材料選択の幅を広げる上で重要である。本論文では、ナノメーターサイズの粒子が含まれる溶液の溶媒を乾燥させることでナノ粒子薄膜が形成されることを利用して逆オパール構造を作製した。元型としてポリスチレンオパール結晶を用い、逆オパール構造への構造転換材料としてはシリカナノ粒子を用いた。

作製方法としては、まず、前述の垂直堆積法を用いてポリスチレンオパール結晶を作製した。基板は石英基板（信越石英製、寸法：30mm×30 mm、厚み：0.5 mm、アセトンおよびIPA 液中での超音波洗浄各 20 分）を用いた。次に、作製されたポリスチレンオパール結晶を高温炉内にて 80 °C で 30 分間放置した。この工程により、ポリスチレン粒子同士の結合を強めた。加熱工程を加えない場合には後述するシリカナノ粒子の充填工程において、オパール結晶が崩れる傾向が見られた。

オパール結晶に充填するためのシリカナノ粒子液（日産化学工業製、製品名：スノーテックス XS、粒子径：4~6 nm、濃度：20 wt%）を純水によって約 10 wt% に希釈した。次に、ポリスチレンオパール結晶が形成した基板をシリカナノ粒子液に浸し、数分間放置した。ゆっくりと基板を引き上げ、基板を完全に取り出した後に自然乾燥させた。その後、試料を高温炉内にて 500 °C で 1 時間放置した。この工程にて、基板上のポリスチレン微粒子は焼失し、シリカナノ粒子が焼成された。ポリスチレン微粒子が完全に焼失していない場合には、結晶形成部が茶色い色となるため、ポリスチレンの除去を確認できた。

図 4.32 に、ナノシリカ逆オパール構造の表面 SEM 写真を示す。図 (a)、(b) は空隙部が観察可能な箇所を選定した写真である。歪みが発生せず、極めて規則性の良い逆オパール構造が作製されていることがわかる。空隙同士をつなぐ「小窓」も円形に形成されている。逆オパール構造を形成する空隙同士の中心間距離は約 290 nm であった。オパール結晶作製に用いたポリスチレン粒子の粒径は約 300 nm であることから、逆オパール構造まで作製する工程での、微粒子同士、もしくは空隙同士の中心間距離の収縮は 3 % 程度であることがわかる。ポリスチレンオパール結晶の周期性を保持したまま、ほぼ完全に逆オパール構造が形成されていると判断できる。サイズがより大きい粒子と比較してナノ粒子を用いた薄膜は密度が高いと報告されている。したがって、高密度な薄膜となっていることが、焼結後に低い体積収縮率を示すことと関連していると推測される。また、元型を形成するポリスチレン微粒子の良好な単分散性も起因していると推測される。参考に、シリカナノ粒子液の濃度は 10 wt% として用いたが、より高濃度の溶液を用いた場合には、逆オパール構造が基板から離脱する現象が生じた。図 (c) はナノシリカ逆オパール構造の低倍率写真である。10~50 μm 角程度の領域をもつバルクは作製可能であるが、亀裂は必然的に発生することがわかる。ナノシリカ液にオパール結晶を浸し、基板を取り出した後、ナノシリカ液を乾燥させる際に、亀裂が生じていると推測される。亀裂発生の防止は今後の課題である。

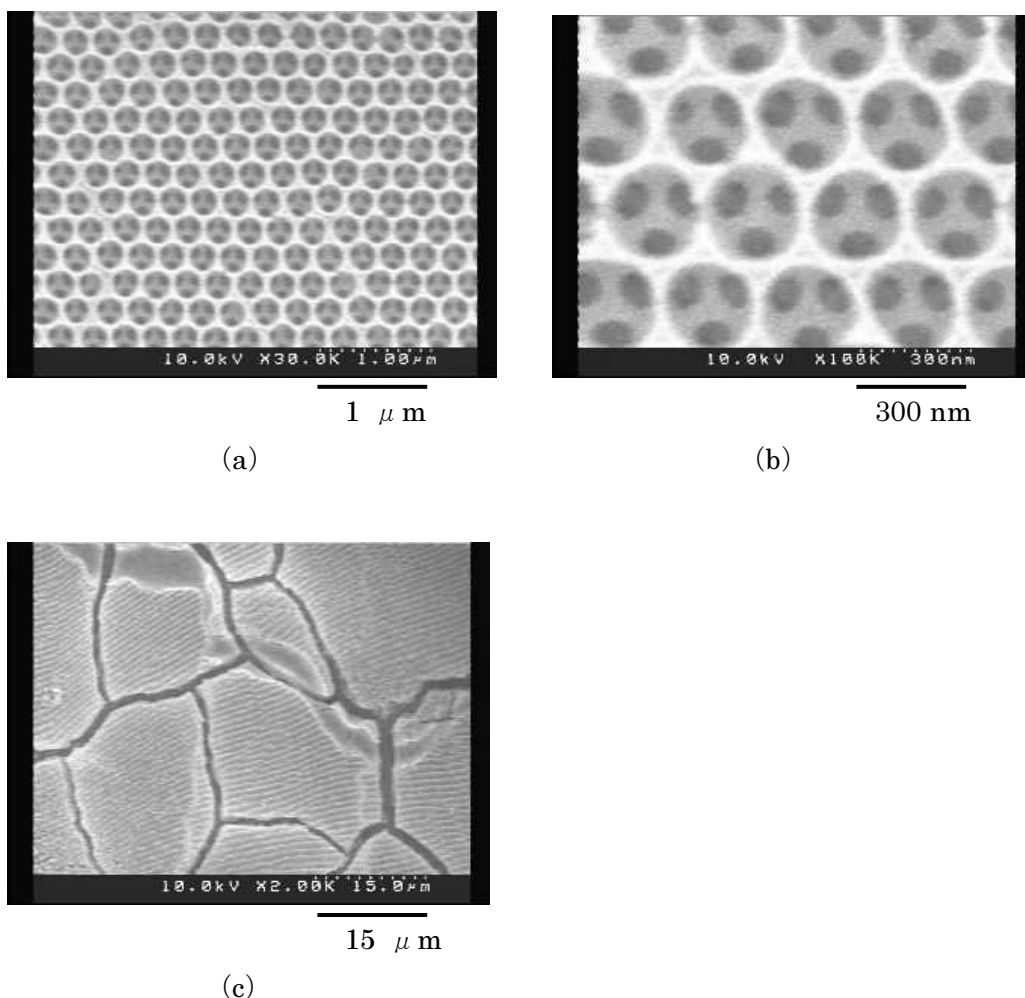


図 4.32 ナノシリカ逆オパール構造の表面 SEM 写真。

図 4.33 に、ポリスチレンオパール結晶およびナノシリカ逆オパール構造における透過率を示す。また、表 4.4 にポリスチレンオパール結晶およびナノシリカ逆オパール構造の透過率極大・極小値、およびその波長を示す。透過率極小における波長はディップ波長に対応する。

シリカナノ粒子を用いた逆オパール構造のストップバンド（フォトリックバンドギャップ）波長は、式 (4.1)、(4.2) に示すブラッグの式を用いて、以下のように近似的に求められる。

$$\lambda = 1.633 \times d \times n_{\text{ave}} \quad (4.4)$$

$$n_{\text{ave}}^2 = n_{\text{silica}}^2 \times (1-f) + n_{\text{air}}^2 \times f \quad (4.5)$$

垂直入射の場合を考え、 α は 0 とした。ここで、 n_{silica} （シリカの屈折率）を 1.46、 n_{air} （空気の屈折率）を 1、 f （空気の体積分率）を 0.73、 d （空隙同士の中心間距離）を 290 nm とすると、 $\lambda = 5 \text{ nm}$ となる。実験値 490 nm との誤差は約 9 % である。他の研究機関にお

いても理論値より若干短波長になるという報告があることから[13]、理にかなっていると考えら、逆オパール構造は規則的に配列していると推測される。

ポリスチレンオパール結晶とシリカナノ粒子を用いることで作製した逆オパール構造では、極めて周期性が良く、周期の収縮率も 3 %程度であり、小さい。しかし、亀裂の発生が避けられないという課題が残る。

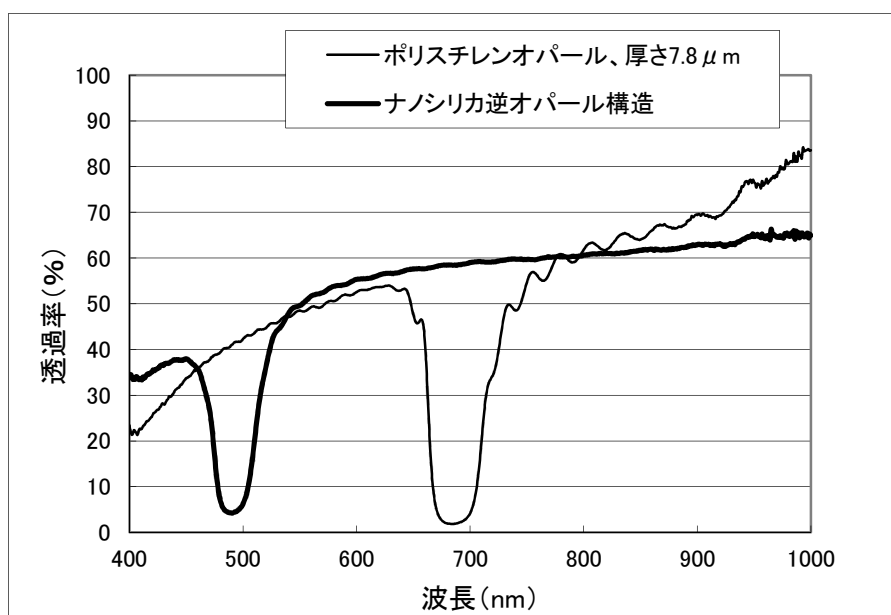


図 4.33 ポリスチレンオパール結晶およびナノシリカ逆オパール構造の透過率。

表 4.4 ポリスチレンオパール結晶およびナノシリカ逆オパール構造における透過率極大・極小値、およびその波長。

構造	極大値 (%)	極小値 (%)	極大値波長 (nm)	極小値波長 (nm)
ポリスチレンオパール結晶	54.0	1.9	628	684
ナノシリカ逆オパール	38.0	4.2	450	490

4.9 ハロー構造の作製

本節では、ダブルテンプレート法とシングルテンプレート法によるハロー構造の作製について述べる。

4.9.1 ダブルテンプレート法によるハロー構造の作製

自己保持型の樹脂逆オパール構造からチタニアハロー構造を作製するプロセスとその結果を述べる。

自己保持型の樹脂逆オパール構造の作製について述べる。まず、垂直堆積法によりシリカオパール結晶をガラス基板上に作製した。次に、シリカオパール結晶が形成されたガラス基板とナフロンシートを、スペーサーを介してクリップで固定した。スペーサーは厚み約100 μm のテフロンスペーサー1枚もしくは2枚を重ねて用いた。クリップで固定した試料に、光硬化型樹脂（スリーボンド製、TB3042、粘度：約30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を充填し、15分間の紫外線照射（照度：25 mW/cm^2 ）によって樹脂を光硬化させた。クリップ、ナフロンシート、およびテフロンペーサーを取り外すことによってガラス基板上に光硬化型樹脂が充填したオパール結晶を形成した。ナフロンシート、テフロンペーサーは光硬化型樹脂との密着性は弱く、剥離することが可能であった。その後、試料をフッ化水素酸（約2 wt%）に浸漬した。約12時間後には光硬化型樹脂はシート状となり、ガラス基板から完全に剥離したことを確認して溶液から取り出した。純水を用いてシート状の光硬化型樹脂をリンスした後、24時間以上自然乾燥させた。このようにして、自己保持型の光硬化型樹脂からなる逆オパール構造を作製した。

チタニアハロー構造を形成するプロセスについて、図 4.34 に示す模式図をもとに説明する。まず、図 (a) に示すように自己保持型の逆オパール構造を用意した。次に、図 (b) に示すように、試料をチタンアルコキシド液（高純度化学研究所製、ディップコート剤 TiO_2 膜用、濃度 3 %）に浸漬させた後に取り出し、自然乾燥させた。チタンアルコキシド液への浸漬・乾燥時間は、浸透を 1 回当たり約 5 分、乾燥を 1 回当たり 1 時間以上として、各々 7 回繰り返した。その結果、図 (c) に示すように、球形の樹脂内壁に殻状のチタニアが形成された。最後に、試料を高温大気炉内で 500 $^{\circ}\text{C}$ にて 5 時間放置した。この加熱工程によってチタニアの焼成を行うとともに、樹脂逆オパール構造を熱焼失した。その結果、図 (d) に示すようにチタニアからなるハロー構造を形成した。

図 4.35 に、得られたチタニアハロー構造の顕微鏡写真、および表面 SEM 写真を示す。殻粒子による周期構造が形成されていることを確認できたものの、チタニアハロー構造はフィルム状では得られず、数百 μm レベルの粉状となった。以下にチタニアハロー構造のバルクが粉状となる理由について考察する。元型となるシリカオパール結晶にて亀裂が存在すると、その亀裂は樹脂逆オパール構造では充填される形になる。フィルム状の逆オパール構造はバルクとしての状態を保持する。しかし、ハロー構造では亀裂を形成していた樹脂は除去され、各構造体同士を連結させる役割をもつものは存在しない。そのため、亀

裂が生じているオパール結晶を用いている以上は最終的なハロー構造は粉状となる。

構造転換における周期変化について考察する。作製されたチタニアハロー構造の周期は約 260 nm であり、逆オパール構造の周期間距離とほぼ一致した。オパール結晶から逆オパール構造を形成する際に大きく収縮し、その後のチタニア殻粒子形成工程では収縮はほぼ生じていないと考えられる。チタニア殻の厚みは約 20 nm であり、チタンアルコキシドの浸漬・乾燥 7 回の条件ではこの程度の厚みとなることわかる。

逆オパール構造材料として光硬化型樹脂の代わりにスチレンを用いてポリスチレン逆オパール構造を作製した場合も、顕微鏡観察と SEM 観察によってハロー構造を評価すると、光硬化型樹脂（スリーボンド製、TB3042）を用いた場合と大きな差異は見られなかった。今後は元型となるオパール結晶の作製工程にて亀裂を生じさせない工夫や、ハロー構造作製までの一連の工程を通して、周期性構造物が基板から離脱しないようにする工程の開発が必要となる。

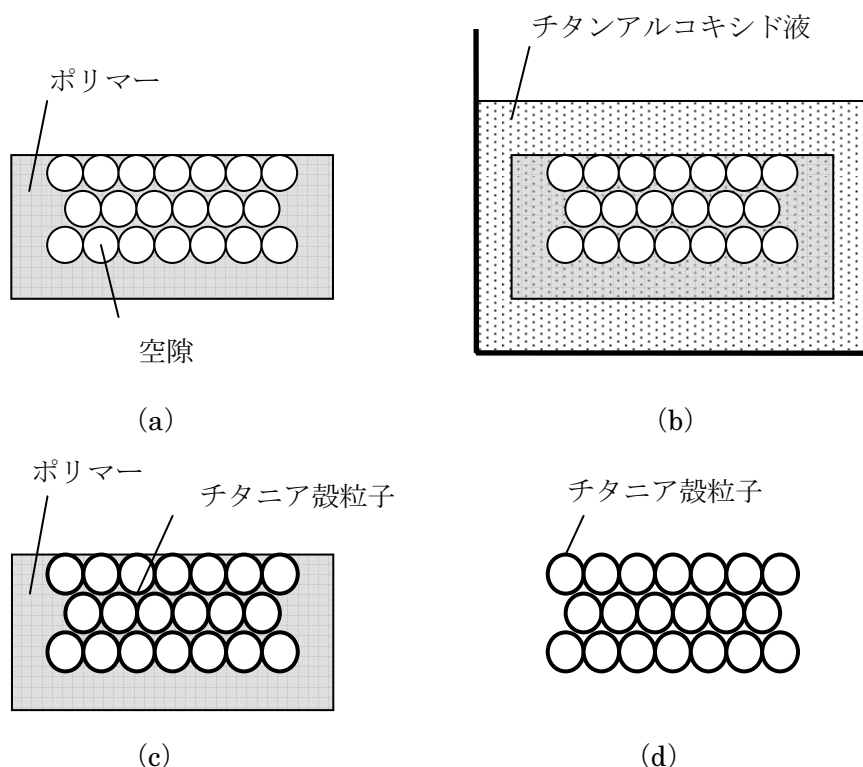


図 4.34 自己保持型の樹脂逆オパール構造からチタニアハロー構造を作製するプロセスを示す断面模式図。(a) 自己保持型樹脂逆オパール構造を形成する。(b) チタンアルコキシド液に 5 分間浸透させ、その後 1 時間以上乾燥させる工程を 7 回繰り返す。(c) 空隙の樹脂内壁にチタニア殻が形成される。(d) チタニアの焼結工程によってポリマーが焼失し、チタニア殻粒子からなるハロー構造が形成される。

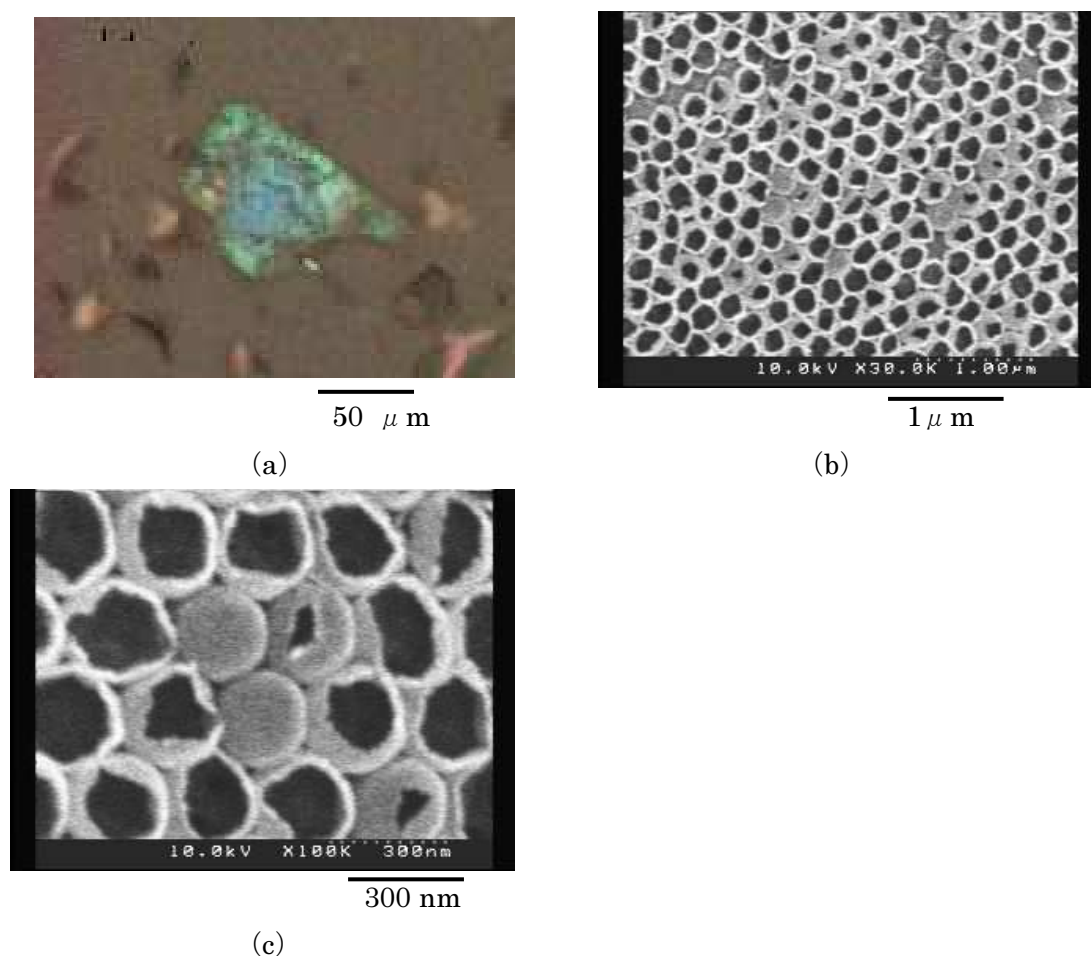


図 4.35 ダブルテンプレート法により作製されたチタニアハロー構造の外観写真。(a) 顕微鏡写真、(b)、(c) 表面 SEM 写真。

4.9.2 シングルテンプレート法によるハロー構造の作製

ポリスチレンオパール結晶を元型とし、チタンアルコキシド溶液を用いたハロー構造の作製について述べる。シングルテンプレート法では、1回の構造転換によって直接基板上にハロー構造を形成可能である。

まず、ポリスチレン粒子を用いて前述の垂直堆積法によりオパール結晶を作製した。コロイド液中における直径は、300 nm、360 nm、430 nm、650 nmの4種類の微粒子（各々、型式：5030A、5036A、5043A、5065A）を用いた。作製したオパール結晶を高温炉中にて 80 °Cで30分放置し、粒子同士の結合を強めた。その後、ポリスチレンオパール結晶をスピンナーの試料ステージに固定した。チタンアルコキシド溶液（高純度化学研究所製、ディップコート剤TiO₂膜用、濃度3 wt%を1 wt%に希釈）を滴下して放置した後、回転数500 rpm、回転時間30 秒の条件にて試料を回転させ、チタンアルコキシド液を均一化した。チタンアルコキシド液はチタニウムテトラエトキシドとエタノール（脱水）などから作製する方法

もあるが、本研究では上記に示すスピンコート塗布用の溶液を用いた。塗布後は1時間以上自然乾燥させた。この浸漬・乾燥工程を計3回繰り返した。最後に、超高温大気炉にて500 °C、5時間の熱焼成を行うことにより、チタンアルコキシドが焼成されチタニアとなり、同時に元型であるポリスチレンオパール結晶が焼失した。

図4.36に、作製したチタニアハロー構造のSEM写真を示す。図 (a)、(b) は直径300 nmのポリスチレン微粒子より作製した場合であり、ハロー構造の周期は約235 nmであった。図 (c) は粒径360 nmのポリスチレンオパール結晶を元型として作製されたチタニアハロー構造である。構造転換後の周期は290 nmであった。図 (d) は粒径650 nmのポリスチレンオパール結晶を元型として作製されたチタニアハロー構造である。構造転換後の周期間隔は480 nmであった。オパール結晶の周期と比較して、構造転換後のチタニアハロー構造の周期は大きく収縮する。

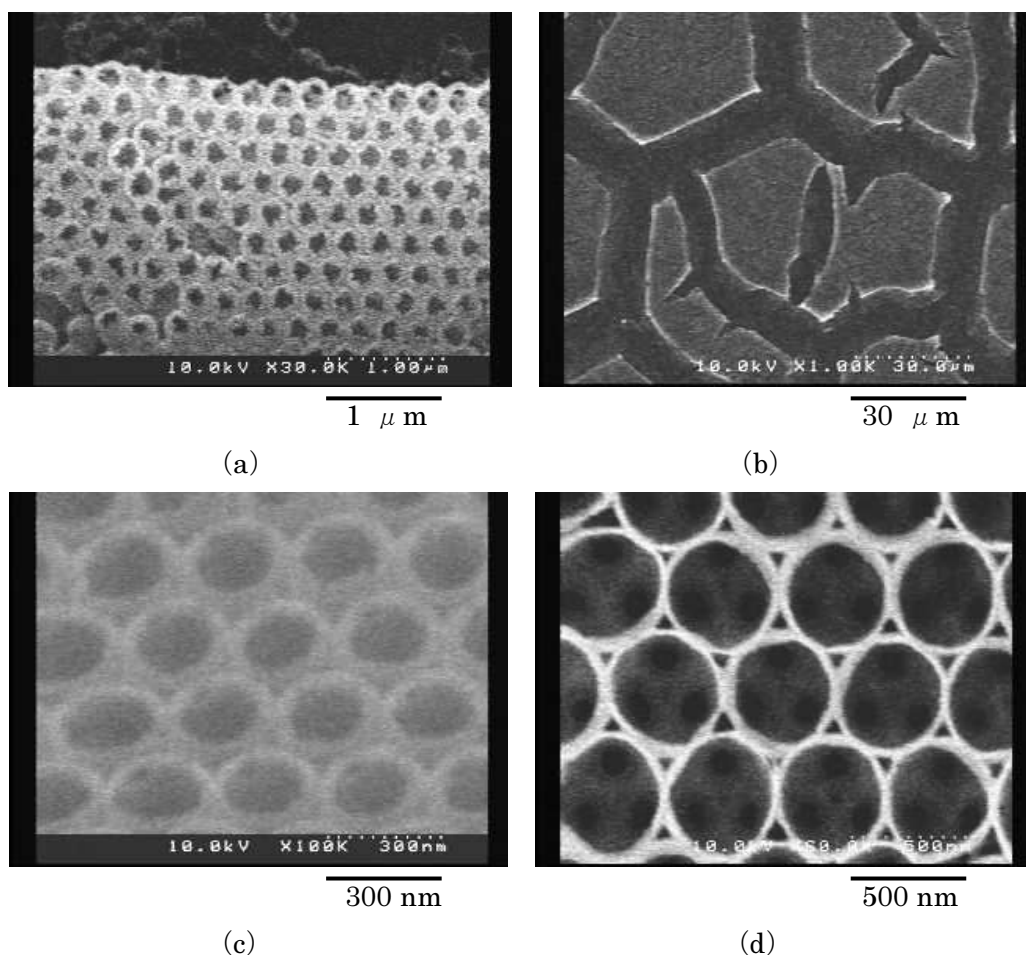


図 4.36 ポリスチレンオパール結晶を元型として利用して作製したチタニアハロー構造の SEM 写真。ポリスチレンの直径は、(a)、(b) 300 nm、(c) 360 nm、(d) 650 nm である。

図4.37に、粒径360 nmのポリスチレンオパール結晶とそれを元型として作製されたチタニアハロー構造の透過率を示す。構造転換により短波長側にディップ波長がシフトしていることがわかる。

表4.5に、ポリスチレンオパール結晶、およびハロー構造の特性を示す。(a)～(c)は各々、メーカー提示値の直径が300 nm、360 nm、430 nmのポリスチレンコロイド溶液を用いた場合である。参考として、ブラッグの式より求められたディップ波長を示す。格子間隔は(111)面とし、周期はSEM観察による測長値、チタニアの屈折率は2.5とした。SEM観察による測定では殻厚みが約20 nmであることから、ハロー構造におけるチタニアの体積分率は14 %と見積もった。

図4.38に、ポリスチレンオパール結晶とチタニアハロー構造における、中心間距離に対するディップ波長を示す。ポリスチレンオパール結晶では周期とディップ波長の関係がブラッグの式より求められる直線上とほぼ一致する。一方、チタニアハロー構造では、ブラッグの式による値と一致しない。ディップ波長がブラッグの式による値と一致しないのは、空隙とチタニアの屈折率と体積分率より求められる平均屈折率が異なるためと考えられる。逆にディップ波長の実験値から、チタニアの体積分率を求めると、5 %となり、見積もり値14 %より小さい。SEM観察からは殻の厚みは10～20 nmと見積もられるため、チタニア殻が緻密になっていない可能性が高い。

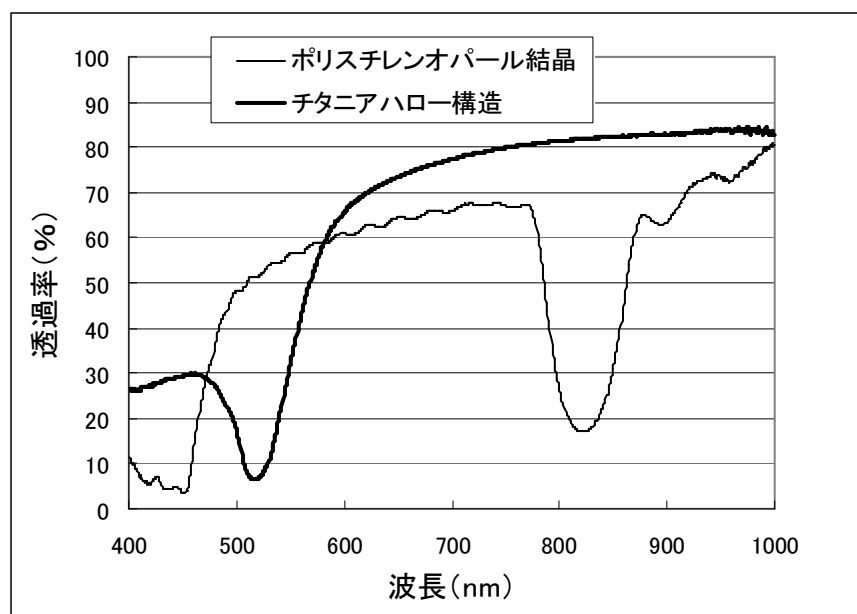


図 4.37 粒径 360 nm のポリスチレンオパール結晶と、構造転換後のチタニアハローの透過率。

表4.5 構造転換による特性変化。ポリスチレン微粒子の型番：(a) 5030A、(b) 5036A、(c) 5043A。

特性	(a)	(b)	(c)
コロイド液での粒径 (nm)	300	360	430
オパール結晶での周期 (nm)	290	340	400
チタニアハロー構造での周期 (nm)	235	290	320
ディップ波長 (nm)	430	517	621
ブラッグの式によるディップ波長 (nm)	506	624	688

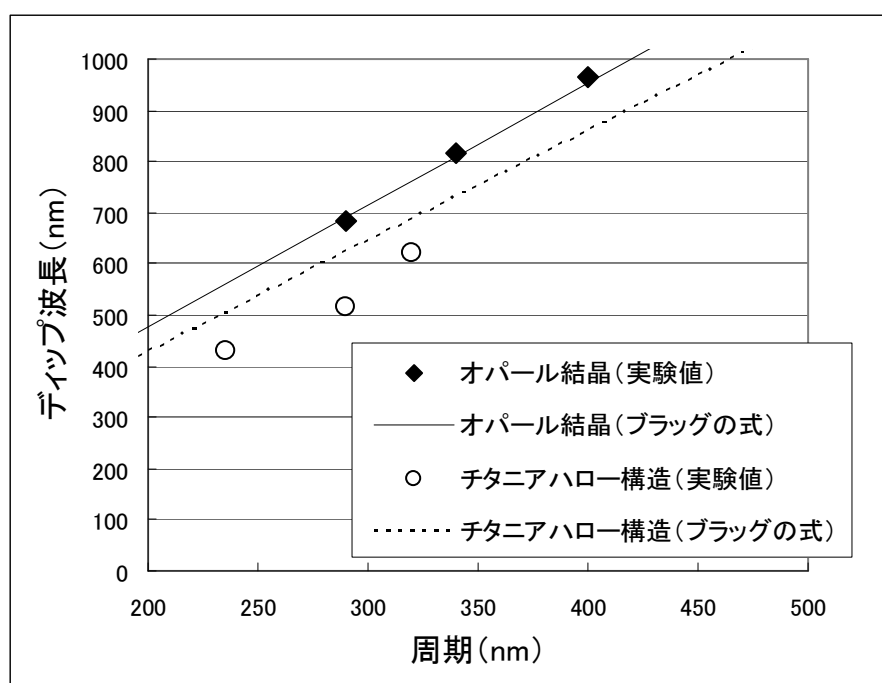


図4.38 ポリスチレンオパール結晶とチタニアハロー構造における周期に対するディップ波長。

チタニアの焼成が完了するまでポリスチレンオパール結晶が元型として機能しているかは重要な確認事項である。ポリスチレンオパール結晶の熱に対する収縮の影響を調べるため、加熱実験を実施した。各工程後における金属顕微鏡観察結果を図4.39に示す。また、透過率測定結果を図4.40に示す。基本加熱条件を100℃、30分とし、図(a)基本加熱条件のみ、図(b)基本加熱条件後に150℃、30分の再加熱、図(c)基本加熱条件後に200℃、30分の再加熱、図(d)基本加熱条件後に300℃、30分の再加熱とし、計4条件とした。加熱条件(b)～(d)ではポリスチレン微粒子は元の形状を保持していないことがわかる。

したがって、150 °C程度の比較的低い温度からポリスチレン微粒子では変形が生じる。変形の発生がチタニアハロー構造への構造転換時の大きな収縮に関与していると推測される。

構造転換前後における周期の収縮の要因に関して考察する。ポリスチレンオパール結晶を加熱した場合には、100 °C、30分の加熱では健全であるが、150 °C程度から変質が始まり、高温になるにつれてさらに進行すると考えられる。ポリスチレンの焼失温度は一般的に約400 °Cであり、実験でも約400 °Cで焼失することを確認した。一方、チタンアルコキシドの焼成温度は最低約400 °Cであり、元型を形成するポリスチレンの焼失温度と、構造転換物となるチタニアの焼成温度が適合していないと言える。そのため、元型が焼失する際に構造転換物の焼成が完了せず、構造転換後に大きな収縮が生じると考えられる。これは現プロセスでは、オパール結晶の周期間隔と同周期のハロー構造は作製できないことを意味する。構造転換前後で周期変化が生じないようにするためには、構造転換後の収縮を最小限にする必要がある。例えば、シリカの耐熱温度は600 °C以上であり、チタンアルコキシドの焼結が完了するまで規則構造を保つと考えられる。しかし、シリカオパール結晶からチタニアハロー構造を作製する場合には別のプロセス開発が必要となる。

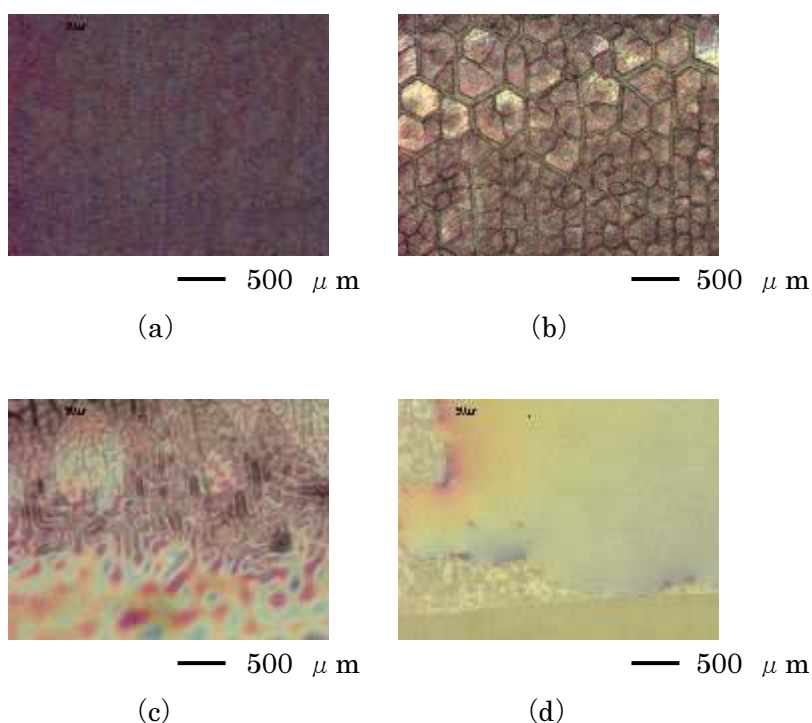


図4.39 加熱を行ったポリスチレンオパール結晶の金属顕微鏡観察写真。基本加熱条件を100 °C、30分とした。(a) 基本加熱条件のみ、(b) 基本加熱条件後に150 °C、30分の再加熱を加えた場合、(c) 基本加熱条件後に200 °C、30分の再加熱を加えた場合、(d) 基本加熱条件後に300 °C、30分の再加熱を加えた場合。

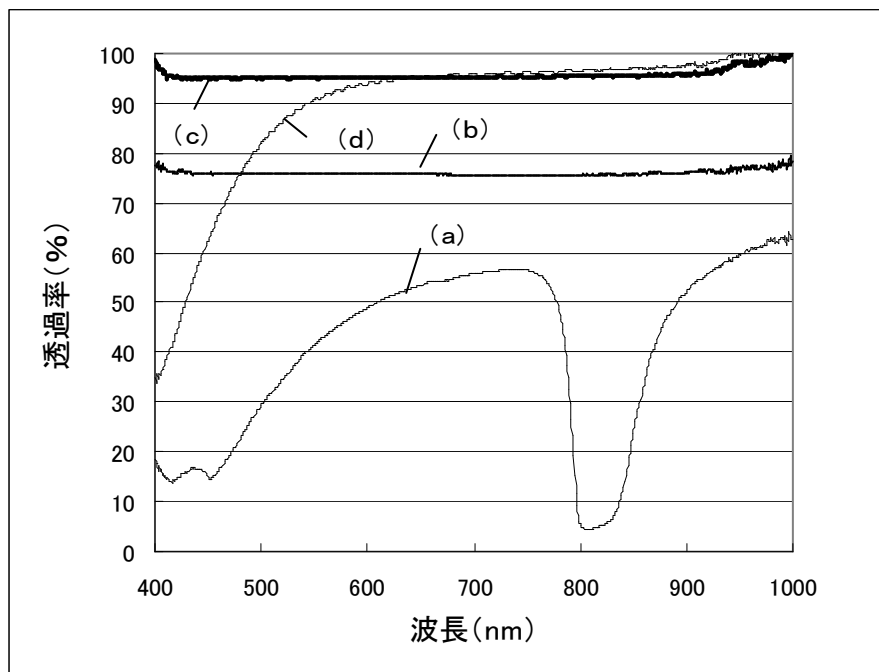


図4.40 加熱を行ったポリスチレンオパール結晶の透過率。基本加熱条件を100 °C、30分とした。(a) ～ (d) は図4.39における加熱条件に対応する。

構造転換を行う上での重要な点として、構造転換材料が固定されるまで元型が状態を保持することが挙げられる。構造転換材料としては微結晶を含むアルコキシド液を使用すれば収縮は最低限に押さえられると考えられるが、そのような材料の購入先は見つかっていない。ナノ粒子を用いた場合には構造転換後の収縮が小さいが、ナノ粒子を用いた場合にはハロー構造ではなく、逆オパール構造となることから、元型を形成する微粒子に表面修飾を施すなどして、殻粒子形成のための選択的な被覆方法が必要となる。元型材料を選択する観点としては、高温でも変形が少ない微粒子を用いることが考えられる。

チタンアルコキシド液の塗布工程では、膜厚の大きい箇所のオパール結晶は基板から離脱しやすく、膜厚の小さい箇所は離脱しにくい傾向が見られた。膜厚が大きい方がオパール結晶に内在する応力が大きく、溶液に浸漬した際に密着力が不十分となるため、離脱しやすいと考えられる。シリカオパール結晶と比較して、ポリスチレンオパール結晶を石英基板上に形成した試料では、オパール結晶が基板から剥がれ易い傾向が見られた。シリカ微粒子と石英基板が SiO_2 という同じ材質であるのに対して、ポリスチレン微粒子は材質が異なり、石英基板への密着力が比較的低いためであると推測される。

4.10 まとめ

可視光領域に対応し、変調の大きい三次元フォトニック結晶を簡易に作製する技術を確認するため、ボトムアップ法を用いた三次元フォトニック結晶形成を試みた。微粒子の自己集積によるオパール結晶を元型として、構造転換により、さらに強変調の構造を作製する技術を開発した。

(1) オパール結晶の作製技術開発

シリカ微粒子、ポリスチレン微粒子を自己集積させることによりオパール結晶を作製し、ストップバンドが形成されていることを確認した。また、垂直堆積法の方が垂直基板間成長法よりも良好な光学特性を示すことがわかった。

(2) 基板上への樹脂逆オパール結晶の作製技術開発

シリカオパール結晶を元型として転写技術を用いた構造転換によって基板上へ樹脂逆オパール構造を作製した。フィルム状の自己保持型逆オパール構造と比較して、転写法を用いた場合には、基板上に周期性構造物を形成可能であるだけでなく、構造転換後の周期間隔の収縮を抑えることが可能であった。透過率スペクトルからディップ深さ ($10 \times \text{LOG}(T_{\text{MIN}}/T_{\text{MAX}})$) を求め、同試料厚みにて比較すると、樹脂逆オパール構造ではシリカオパール結晶よりディップ深さが深かった。また、転写法による樹脂逆オパール構造の方が自己保持型よりも若干ディップ深さが大きかった。さらに、自己保持型では透過率の PBG 波長のばらつきが元型のシリカオパール結晶より大きい値になるのに対し、転写法ではほぼ同等であった。自己保持型逆オパール構造からダブルテンプレート法によるチタニアハロー構造の作製では、ハロー構造は作製可能であったものの、バルクではなく粉状になり、基板上に形成できないという点で課題が生じた。

(3) ポリスチレンオパール結晶から無機材料への構造転換技術開発

ポリスチレンオパール結晶を元型として用い、チタニアやシリカナノ粒子など無機材料への構造転換を試みた。ハロー構造、逆オパール構造は形成可能であったが、構造転換を行う材料の収縮や元型の焼失時の収縮による亀裂発生、および元型からの周期変化は解決できなかった。

4.11 今後の展望

(1) オパール結晶の作製技術開発

光デバイスとして利用する場合には、基板上へのパターニング等を利用して周期構造箇所と非周期構造箇所を組み合わせた構造を開発することが必要である。また、微粒子自己集積における溶媒乾燥時に生じる亀裂の発生を防止する工夫も必要である。

(2) 基板上への樹脂逆オパール結晶の作製技術開発

オパール結晶の場合と同様に、パターニング技術と組み合わせることにより、光デバイスとしての応用が可能となる。そのため、周期構造箇所と非周期構造箇所を制御しながら作製可能となる技術開発が必要である。

(3) ポリスチレンオパール結晶から無機材料への構造転換技術開発

ポリスチレンの消失温度よりもチタニアの焼成温度の方が高いため、元型であるポリスチレンオパール結晶よりもハロー構造の周期間隔が小さくなるという課題は、現状解決案が見出せていない。焼成温度が低い金属酸化物、もしくは焼成工程を必要としない材料を選択し、元型のオパール結晶構成材料として消失温度がより高い材料、もしくは化学的に除去可能な材料を選択する必要がある。

第4章の参考文献

- [1] H. S. Sozuer, J. W. Haus and R. Inguva: Phys. Rev. B **45**, 13962 (1992).
- [2] K. Busch and S. John: Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
- [3] P. Jiang, J. F. Bertone and V. L. Colvin: Science **291**, 453 (2001).
- [4] A. S. Dimitrov, C.D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama: Langmuir **10**, 432 (1994).
- [5] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn: J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [6] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone and V. L. Colvin: J. Am. Chem. Soc. **121**, 11630 (1999).
- [7] J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman and V. L. Colvin: Phys. Rev. Lett. **83**, 300 (1999).
- [8] K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani and V. L. Colvin: Adv. Mater. **12**, 833 (2000).
- [9] B. H. Juarez, M. Ibisate, J. M. Palacios and C. Lopez: Adv. Mater. **15**, 319 (2003).
- [10] F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, I. Rodriguez, F. Meseguer and C. Lopez: Adv. Mater. **15**, 788 (2003).
- [11] B. H. Juarez, M. Ibisate, J. M. Palacios and C. Lopez: Adv. Mater. **15**, 319 (2003).
- [12] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturum and D. J. Norris: Nature **414**, 289 (2001).
- [13] S. Kuai, S. Badilescu, G. Bader, R. Bruning, X. Hu, and V. Truong: Adv. Mater. **15**, 73 (2003)
- [14] Z.-Z. Gu, S. Hayami, Q.-B. Meng, A. Fujishima and O. Sato: Studies in Surface and Catalysis **132**, 297 (2001)
- [15] Q.-B. Meng, Z.-Z. Gu, O. Sato and A. Fujishima: Appl. Phys. Lett. **77**, No. 26, 4313 (2000).
- [16] Z.-Z. Gu, S. Hayami, S. Kubo, Q.-B. Meng, Y. Einaga, D. A. Tryk, A. Fujishima and O. Sato: J. Am. Chem. **123**, 175 (2001).
- [17] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, S. Hayami, A. Fujishima and O. Sato: Chem. Mater. **14**, 83 (2002).
- [18] S. H. Park and Y. Xia: Chem. Mater. **10**, 1745 (1998).

- [19] S. H. Park and Y. Xia: *Adv. Mater.* **10**, 1045 (1998).
- [20] B. Gates, Y. Yin and Y. Xia: *Chem. Mater.* **11**, 2827 (1999).
- [21] K. Yoshino, S. Satoh, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama and M. Ozaki: *Jpn. J. Appl. Phys, Part 2*, **38**, L961 (1999).
- [22] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, F. Lopez-Tejiera and J. Sanchez-Dehesa: *Adv. Mater.* **13**, 393 (2001).
- [23] J.E.G.J. Wijnhoven and W. L. Vos: *Science* **281**,802 (1998).
- [24] A. Richel, N. P. Johnson and D.W. McComb: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1816 (2000).
- [25] A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader and H. M. van Driel: *Nature*, **405**, 437 (2000).
- [26] E. Palacios-Lidon, J. F. Galisteo-Lopez, B. H. Juarez and C. Lopez: *Adv. Mater.* **16**, 341 (2004).
- [27] N. Tetreault, A. Mihi, H. Miguez, I. Rodriguez, G. A. Ozin, F. Meseguer and V. Kitaev: *Adv. Mater.* **16**, 346 (2004).
- [28] S. Matsuo, T. Fujine, K. Fukuda, S. Juodkazis and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4283 (2003).
- [29] R. W. Scott, S. M. Yang, G. Chanbanis, N. Coombs, D. E. Williams and G. A. Ozin: *Adv. Mater.* **13**, 1468 (2001).
- [30] H. Fudouzi and Y. Xia: *Adv. Mater.* **15**, 892 (2003).
- [31] H. Fudouzi and Y. Xia: *Langmuir* **19**, 9653 (2003).
- [32] H. Fudouzi and T. Sawada: *Langmuir* **22**, 1365 (2006).
- [33] C. I. Agurre, E. Reguera and A. Stein: *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2565 (2010).
- [34] W. Lee, S. A. Pruzinsky and P. V. Braun: *Adv. Mater.* **14**, 271 (2002).
- [35] O. Watanabe, T. Ikawa, K. Kato, M. Tawata and H. Shimoyama: *Appl. Phys. Lett.* **88**, 204107 (2006).
- [36] S. H. Park and Y. Xia: *Langmuir* **15**, 266 (1999).
- [37] S. H. Park, B. Gates and Y. Xia: *Adv. Mater.* **11**, 462 (1999).

第5章 熱リソグラフィ技術による微細構造作製

第5章では、熱リソグラフィ技術による微細構造の作製方法・結果、光学特性、パターン作製メカニズムの解明、熱リソグラフィ技術のアプリケーションについて述べる。

5.1 背景と目的

熱リソグラフィ技術は、レーザ照射によって生じる局所的な熱反応を利用して材料のエッチング耐性変化を生じさせ、パターンニングを行う技術である。熱リソグラフィ技術は電子線描画に代表されるトップダウン法の短所を補う加工技術として期待されている。

熱リソグラフィ技術の特徴を以下に示す。

- (1) 加工の際に必ずしも真空装置を必要としない。
- (2) 同一光源により様々なサイズの構造体を作製可能である。光源波長程度のサイズに加え、光源波長の $1/10 \sim 1/4$ 程度のサイズをもつ微小構造体を作製可能である。
- (3) 電子線描画よりも $1/10$ 程度の時間での高速描画も可能である。

次に、熱リソグラフィ技術の進展の経緯について述べる。熱リソグラフィ技術は、光ディスク分野にて高密度記録容量の原盤作製技術（マスタリング技術）として注目されてきた。例えば、ブルーレイディスクにおいては、1枚当たりの記録容量は 25 GB であり、最小ピット長さも 160 nm と小さい。そのような微小構造をもつ原盤は、電子線描画では長い作製時間を要することから高コストとなる。そのため、電子線描画を用いない原盤作製技術の開発が必要とされた。本論文においても、当初は熱リソグラフィ技術を高密度光ディスクへ利用することを検討した。しかし、光ディスク業界の縮小と、他分野への応用可能性検討から、サブ波長構造など微細構造を用いた光学素子などへの展開を狙いとすることにした。光ディスク作製技術は材料科学やナノテクノロジー分野での高水準の技術が多く含まれる。それらのアプリケーションの探索は、現在、多くの研究機関において活発に行われている[1,2]。

比較のためにトップダウン法の主流である電子線描画技術について述べる。電子線描画技術は、一般的に電子線を XY 方向に制御可能な機構を伴っていることから、様々なパターン形状の作製に適用可能であるという長所がある。熱リソグラフィ技術では、光ディスク分野からの進展技術であるため、回転するディスク状試料を加工対象としており、XY 方向の制御機構を伴っていない。熱リソグラフィ技術と比較した場合の電子線描画技術の短所を以下に述べる。

- (1) 電子線描画装置自体が数億円レベルで高価である。また、装置維持には真空を要するため、多大な維持費用を要する。
- (2) 作製する構造体のサイズが微細であるほど、また、大面積になるほど作製時間を要する。そのため、作製時間の課題に加え、一試料に対する描画が完了するまでに電子線の強度変動が生じ、領域によってパターンの大きさが変化する場合がある。

(3) 試料の加工精度が装置性能に大きく依存する。そのため、精度の良い加工を行うためには高性能の装置を利用することが必要である。

本章の目的は、熱リソグラフィ技術の研究開発を進め、パターニングメカニズムを明らかにし作製技術として確立するとともに、技術の応用が可能な光デバイスを明らかにすることである。特に、熱リソグラフィ技術を行うパターニング材料に独創性がある研究開発を目指した。

5.2 熱リソグラフィ技術の原理

熱リソグラフィ技術は、光源を用いた場合においても光反応ではなく、熱に対して反応し、エッチング耐性が変化する材料を用いた加工技術である。

図5.1を用いて熱リソグラフィ技術にてレーザのスポット径より小さいサイズでパターン形成が可能であることを説明する。対物レンズなどにより集光されたレーザ光が試料表面に照射すると、曲線で示すような光強度分布が生じる。光強度分布はガウス分布に従い、中心で急激に強度が高まる。試料の熱分布もほぼガウス分布に従う。ガウス分布において最も高温となる領域は照射スポットの中央部分であるが、この領域は直径にしてスポット径の $1/4 \sim 1/10$ 程度である。この高温領域でのみ、熱に対してエッチング耐性が変化するような材料をパターン材料として用いることによってパターンサイズをスポット径より十分小さくすることが可能である。

比較としてフォトリソグラフィ技術では感光部全体にて化学反応が生じる。そのため、ビーム径とほぼ同サイズの領域においてエッチング耐性が変化する。レーザ光がレンズによって絞られる最小スポット径に限界があるため、それより小さいサイズのパターンは形成できない。

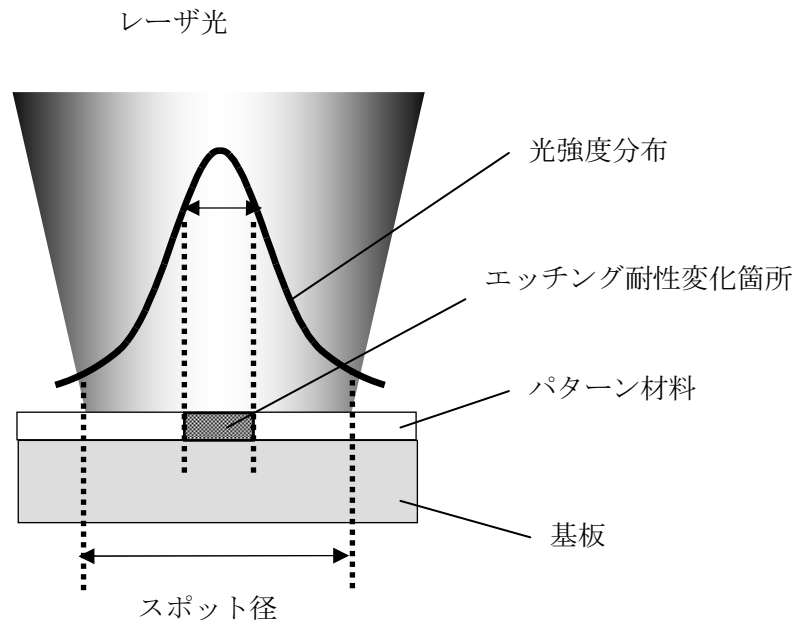


図 5.1 熱リソグラフィ技術によるパターン形成の原理を示す概念模式図。集光されたレーザー光の光強度分布はガウス分布に従い、高温箇所のみでエッチング耐性が変化するため、スポット径より小さいサイズでのパターン化が可能である。

5.3 外部研究機関動向

熱リソグラフィ技術は、2000年頃からブルーレイディスクや更なる高密度光ディスクの原盤を作製するためのマスタリング技術として進展した。当初、光ディスクの原盤作製技術としては電子線描画装置が主流であったが[3-5]、高速描画かつ低コスト化の観点から熱リソグラフィ技術が着目された。光ディスク技術開発の分野では、熱リソグラフィ技術は **Phase Transition Mastering (PTM)** 技術とも呼ばれている。

表5.1に、熱リソグラフィ技術に関する研究機関、および利用しているパターン材料（レジスト材料）を示す。以下に研究機関ごとに詳細を説明する。

1999 年、産業技術研究所の桑原らは、 GeSbTe を光吸収層とし、その上側にフォトレジストを配置した超解像近接場構造 (**super-resolution near-field structure: super-RENS**) [6]を用いて、青色レーザー光を照射させることにより局所的にフォトレジストのエッチング耐性を変化させた[7-10]。100 nm サイズのドットおよびラインパターンを形成し、このようなレーザーの局所的な熱を利用した加工技術を熱リソグラフィ技術と呼んだ。

2003 年、ソニーの河内山、荒谷らは、タングステン (W) とモリブデン (Mo) の酸化物である遷移金属不完全酸化物材料をパターン材料として用いた[11]。これらの材料はレーザー照射前にはアモルファスであり、現像液に対して不溶解である。しかし、レーザー照射によって急激に熱化学反応を示し、結晶化するとともに価数が変化し現像液に溶解する。ブル

ーレイディスクの原盤作製においては、電子線描画と比較して装置相対費用で約 1/10、露光時間は約 1/5 となる 2 時間であり、信号品質も優れていることを示した。

2004 年、日立製作所の新谷らは、相変化材料 GeSbTe のエッチング耐性変化を用いたパターン化技術を報告した[12]。アルカリエッチング液による処理後にアモルファス領域は残存し、結晶化領域は除去される。作製されるドットサイズは最小 40 nm であり、これは青色レーザ波長が 405 nm（対物レンズ NA は 0.85）に対して、波長の約 1/10 のサイズである。

2005 年、松下電器産業の伊藤らは、パターン材料としてテルル酸化物を主成分とした材料を用いた[13]。まず、 Te 、 TeO_2 、および添加物を含む材料をスパッタリング成膜する。成膜時には TeO_2 が主成分である。青色レーザを照射することによって熱が発生し、レーザ照射領域は Te が主成分とするように材質変化が生じる。この領域はアルカリエッチング液に対して可溶であり、 TeO_2 が主成分となっている領域は不溶解であることから、ポジ型の記録マークとなる。ブルーレイディスクの 2 倍の密度に相当する 160 nm ピッチの記録マークを 10 nm の分解能で作製し、ブルーレイディスクの数倍の高密度記録が可能であることを示した。

2005 年に産業技術研究所の栗原らは、酸化白金 (PtOx) 薄膜をパターン材料に用いることにより、集光スポットの 1/6 から 1/8 程度の微細描画が可能であることを示した。波長 405 nm の半導体レーザを用いた場合、50 nm から 100 nm 程度の微細構造物を描画可能にした[14,15]。595 °C 以上の温度で PtOx が熱分解する現象を利用した。また、光ディスク評価装置メーカーと共同開発することで、大面積・高速ナノ加工装置を開発した。例えば、周期 200 nm 程度の微細構造物を描画することにより、無反射光学素子や、高輝度発光素子などに利用可能であることを示した。さらに、ドライエッチング技術を融合させて、酸化白金のパターンをレジストとしてガラス基板までエッチングすることによって、直径 100 nm、深さ 500 nm 以上のナノホールアレイを形成可能であることを示した。

2006 年にリコーにおいて、ネガ型パターンとして $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ （組成比 80 : 20 mol%）のパターニングを行い、レーザ照射とウェットエッチングによって、端部が滑らかなパターンを作製可能であることを示した[16]。硫化亜鉛 (ZnS) と二酸化珪素 (SiO_2) はエレクトロニクス分野で様々な用途で利用されている一方で、それらの混合材料である $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ は、光ディスク分野を除いて理学・工学一般ではほぼ知られていない。光ディスク分野では、相変化材料からなる記録層に対する保護層としてよく知られている材料であるものの[17-19]、リソグラフィに利用できることは知られていなかった。図 5.2 に、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ を用いた熱リソグラフィ技術を示す断面模式図を示す。吸収したレーザ光により光吸収層 (AgInSbTe) が発熱し、光吸収層の上側のパターン層 ($\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$) にて局所的にエッチング耐性が変化する。エッチング後に光吸収層の上に $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ パターンが形成される。 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ のエッチング耐性変化のメカニズムは、高輝度 X 線を用いた散乱実験から、 ZnS の結晶化が主要因であると推測した。さらに $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ パターンをレジストとして石英基板までドライエッ

チングが可能であることを確認した。 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ が可視光領域にてほぼ透明であり、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ 層の下側に光吸収層を必要とすることから、光吸収層の除去無しでは透過型の光学素子としては利用できないなど用途が限定されていた。

2010 年には、パイオニアにおいて、パターン材料として $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ 、光吸収材料としてアモルファス Si を用いた高密度記録・再生技術が発表された[20,21]。ピット長 53 nm にて記録容量 200 GB、ピット長 48 nm にて記録容量 250 GB となるマスタリング技術を開発した。記録容量 100 GB 相当の光ディスクに対して、固浸レンズ (solid immersion lens, SIL) 光学系を搭載したシステムを用いて再生可能であることを確認した。

表 5.1 熱リソグラフィ技術を利用する研究機関とパターン材料、および現像タイプ。

西暦	研究機関	主な研究者	パターン材料	タイプ
1999	産業技術研究所	桑原	フォトレジスト	ネガ型
2003	ソニー	河内山、荒谷	WOx 、 MoOx	ポジ型
2004	日立製作所	新谷	GeSbTe	ネガ型
2005	松下電器産業	伊藤	TeOx	ポジ型
2005	産業技術研究所	栗原	PtOx	ポジ型
2006	リコー	三浦	$\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$	ネガ型
2010	パイオニア	村上、山岡	$\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$	ネガ型

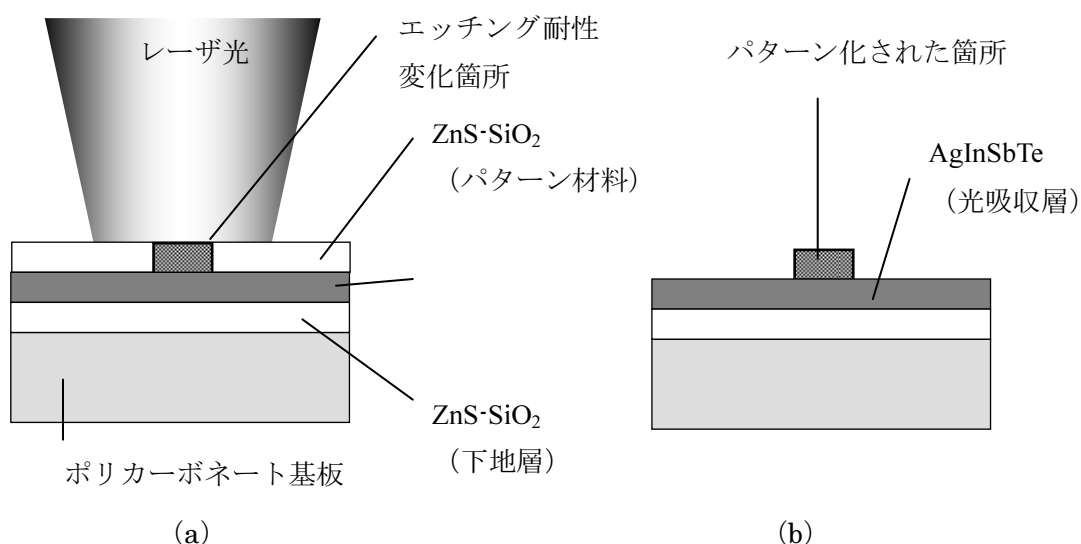


図 5.2 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ を用いた熱リソグラフィ技術の原理を示す断面模式図。(a) 吸収したレーザ光により光吸収層 (AgInSbTe) が発熱し、光吸収層の上側のパターン層 ($\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$) にて局所的にエッチング耐性が変化する。(b) エッチング後に光吸収層の上にパターンが形成される。

5.4 パターニング手順

本研究では、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ を用いたパターニング技術に着目し、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ に光吸収材料を加えた材料のパターニングを試みた。結果として、光吸収材料として、 Zn 、 ZnTe 、 Ag 、 AgInSbTe 、 Mn を用いて、パターニングが可能であることを確認した。

以下、光吸収材料として Zn を用いた場合のパターニングについて述べる。図 5.3 の模式図をもとにパターン形状を調べた試料の作製方法について以下に示す。

光ディスクにて利用されている円盤状のポリカーボネート基板（厚み 0.6 mm）を用いた。トラックピッチは 440 nm であり、グルーブからのランドの高さは約 20 nm である。 ZnS と SiO_2 の混合材料（組成比 80:20 mol%）からなるスパッタリングターゲットと、 Zn からなるスパッタリングターゲットを用いた二元スパッタリングによって基板表面に RF スパッタリング成膜を施した（図（a））。スパッタリング装置は、芝浦メカトロニクス製 CFS-8EP-55 を用いた。個々のスパッタリングターゲットの成膜速度から膜厚を概算し、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ 薄膜の厚みが 50 nm もしくは 200 nm となるように成膜時間を調整した。形成された薄膜の組成比は $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ （54 : 13 : 33 mol%）と推測された。

次に、図（b）に示すように、光ディスク評価装置（シバソク製、LM330、レーザ波長：405 nm、レンズ NA : 0.85）を用いて一定線速度（4.5 m/s）で回転する試料にレーザ照射を行った。回転する試料に対する $R\cdot\theta$ 方向の描画である。ナノ秒レベルのパルス幅のパルス光照射とし、1回の光照射におけるライン方向の周期間隔は 400 nm とした。パルスの山となる最大照射パワー（以下レーザ出力と呼ぶ）を 0.5 mW ずつ変化させることでパターン形状を変化させた。0.5 mW は、用いた光学系ではエネルギー密度 0.14 mJ/cm^2 に対応する。パターン形状 I、および II について 5.5 節にて詳述する。

その後、図（c）に示すように、フッ酸（濃度：5 wt%）を用いたウェットエッチングを行った。浸漬時間は約 10 秒とした。その後、純水洗浄を行った。図（d）に示すように、最終的に基板表面に微細構造を形成した。

エッチング選択性を生じさせるために SiO_2 混合膜を用いている理由について説明する。 SiO_2 はフッ酸によりエッチングされる、基本的には SiO_2 混合膜も HF によりエッチングされる。そのため、成膜工程のみの状態では Zn の組成比が大きい場合を除いて、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ からなる薄膜はエッチング除去される。レーザ光が照射され、熱による反応が生じた箇所では HF と化学反応しないため、レーザ照射の有無によりエッチング選択性が生じる。より詳細なパターン作製メカニズムの解明については 5.7 節にて詳述する。

作製した試料は走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM S-4500 型、電界放出型走査電子顕微鏡）を用いて表面観察を行った。

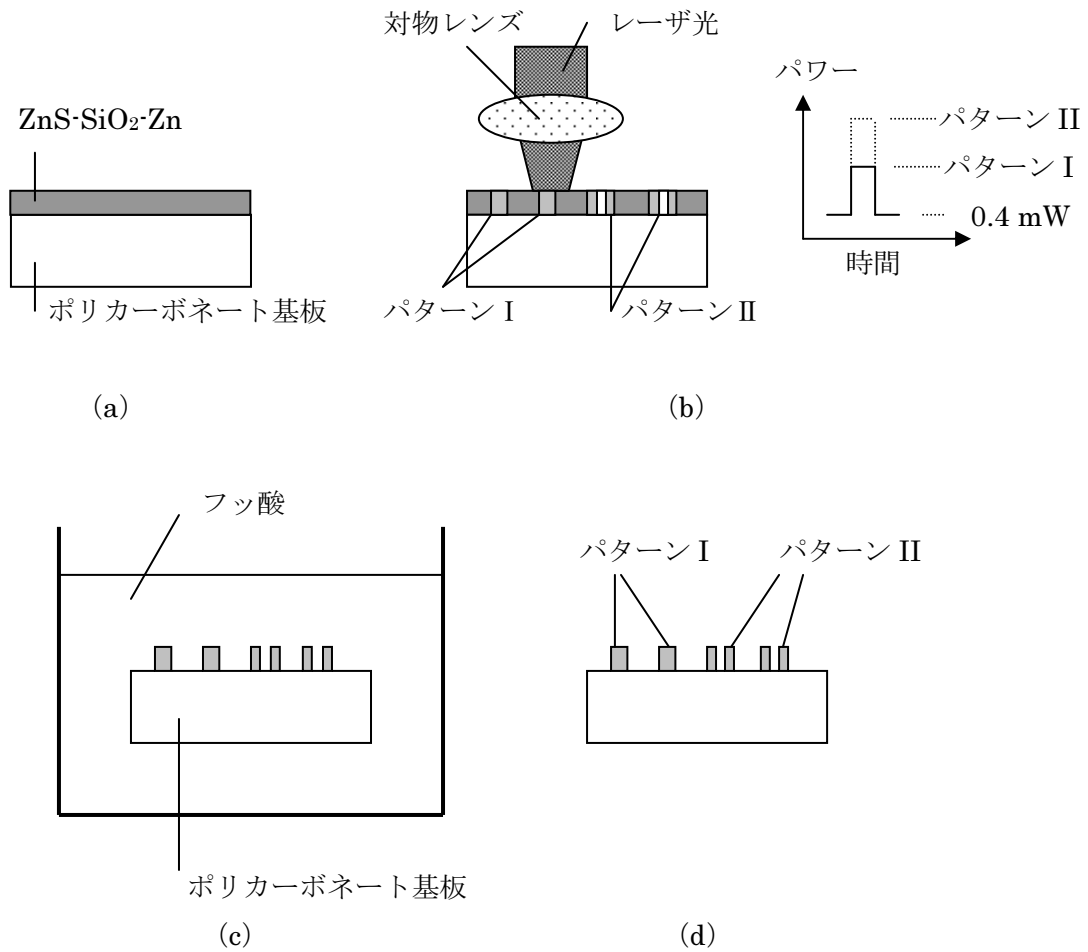


図 5.3 $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ を用いた熱リソグラフィ技術による微細構造作製プロセスを示す断面模式図。(a) ポリカーボネート基板上に $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜を成膜する、(b) 基板表面にレーザ照射を行う、(c) フッ酸に浸す、(d) パターン作製完了。(b) における右の挿入図は、パターン I とパターン II にて最大レーザ出力が異なることを示す。

5.5 $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 微小構造体の作製結果と考察

レーザ照射後のウェットエッチング前後における、 $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 試料表面の電子顕微鏡写真の例を図 5.4 に示す。図 (a)、(b) はレーザ出力 2.5 mW であり、図 (a) はウェットエッチング前、図 (b) はウェットエッチング後である。図 (c)、(d) はレーザ出力 3.5 mW であり、図 (c) はウェットエッチング前、図 (d) はウェットエッチング後である。図 (b) は円柱状のドット、図 (d) は円筒状のリング構造が形成されている。図 (b)、および図 (d) に示す構造体の特徴として、パターン端部が非常に滑らかに形成されていることが確認できる。

図 5.5 に、レーザ出力に対する微小構造体の外径と内径を示す。レーザ出力を変化させる

ことで微小構造体の形状が変化することがわかる。レーザ出力により微小構造体の外径は大きくなり、さらにレーザ出力を高くすると中央部に空間が生じる。空間の形成はエネルギー分散型X線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy : EDS) による元素分析のほか、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope : AFM) を用いた高さ情報を含む形状測定からも確認された。さらにレーザ照射部の外側をウェットエッチングにより除去することにより、微小構造体の形状はリング形状となる。

5.2 節にて示したように、パルス光照射時の熱分布はスポット中心の高温域に近づくにつれて温度勾配が急激に大きくなるガウス分布にほぼ従うため、微小構造体の形成時には、熱エネルギーの蓄積により改質したと考えられる。また、内部が熔融し、材料が爆発的に飛散した際には中央部に円柱状の空間が生じると考えられる。図 5.4 (c) において、レーザ照射部の周囲に熔融飛散物と思われる粒子が分散しているが、図 (d) においてウェットエッチング後にそれらは除去されている。

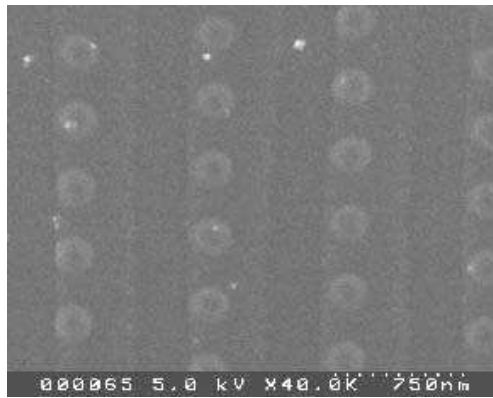
図 5.6 に示す断面模式図を用いて、パターン層である $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Zn}$ 層にレーザ光を集光させた場合の熱発生について説明する。厳密には熱解析シミュレーションが必要であるが、パターン層にて垂直方向に高温箇所が分布するために、空間は縦方向に形成されると推測される。高出力レーザを用いた金属材料加工技術ではアブレーションが生じるが[22,23]、本研究ではナノ秒レベルのパルス幅であるため、アブレーションのような高速現象よりは熔融した物質が飛散すると考えるのが自然である。ほぼ円柱状の空間の周辺箇所は、その高温箇所からの熱伝導によって微小構造体の骨格が形成されたと思われる。このような骨格は、フッ酸によるエッチング後にエッチング残留物として形状を現す。熱リソグラフィにより $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Zn}$ 層にパルス光照射を行った場合には以下の 2 通りの形状が形成されることが考えられる。

(1) パターン I

中心部に空洞箇所がない、もしくは内部に多少生じているような円柱状ドット構造である。レーザ照射によって高温領域のエッチング耐性が変化し、その領域はフッ酸によるエッチングによって形状を表す。これはフォトリソグラフィ技術のように感光部に化学変化を生じさせ、感光箇所以外とのエッチング選択比を利用する加工方法と類似している。化学変化を生じさせる要因が、光であるか、熱であるかの違いであると言える。

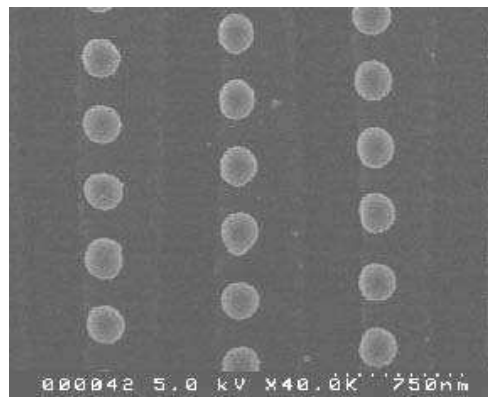
(2) パターン II

中心部に空間が生じているリング状パターンである。レーザ照射時の高温箇所が飛散し、その周辺が変質する。その後のフッ酸エッチングによりリング形状を形成する。これはフォトリソグラフィ技術とは異なり、熔融物の飛散工程とエッチングによる形状形成の二段階的な加工法である。



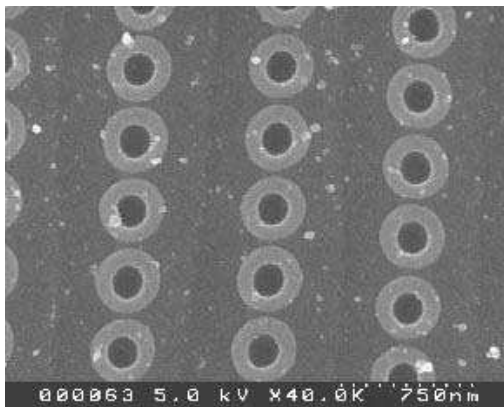
750 nm

(a)



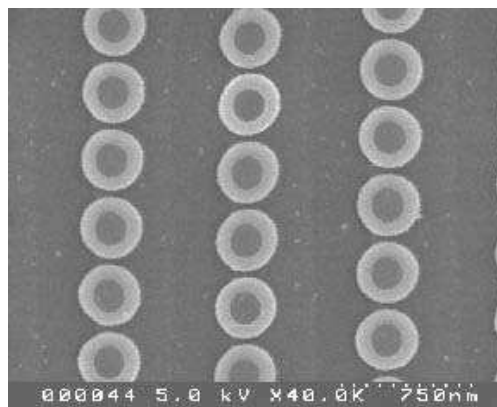
750 nm

(b)



750 nm

(c)



750 nm

(d)

図 5.4 ZnS-SiO₂-Zn パターンの表面 SEM 写真。(a) レーザ出力 2.5 mW、ウェットエッチング無し、(b) レーザ出力 2.5 mW、ウェットエッチング後、(c) レーザ出力 3.5 mW、ウェットエッチング無し、(d) レーザ出力 3.5 mW、ウェットエッチング後。

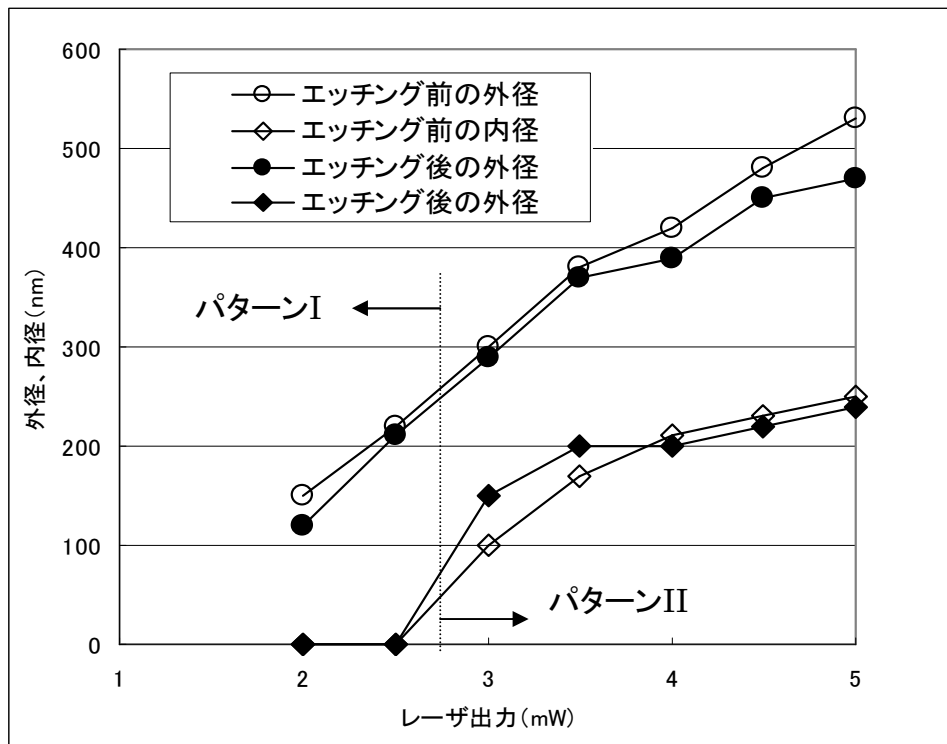


図 5.5 ZnS·SiO₂·Zn を用いて作製した円柱構造（パターン I）、およびリング構造（パターン II）の外径および内径のレーザー出力依存性。

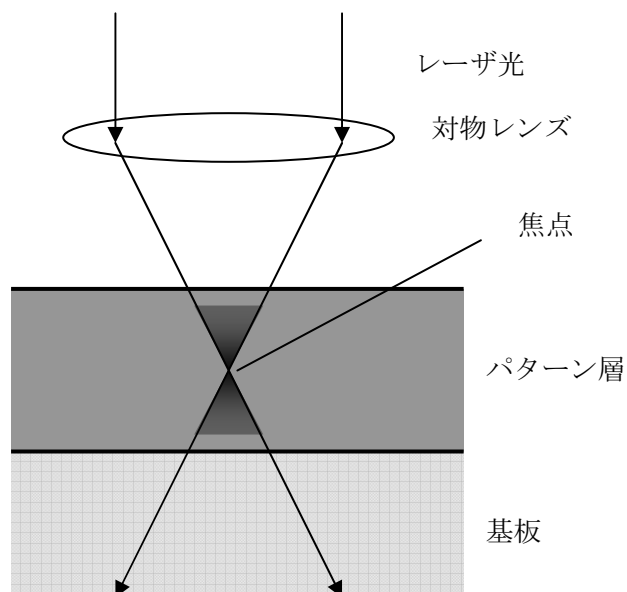


図 5.6 パターン層に焦点を合わせた場合の層内部における熱発生を示す断面模式図。レーザー光の焦点領域が最高温度に到達する。

5.6 ZnS-SiO₂-Zn円柱構造配列体の分光透過率

熱リソグラフィ技術を光学素子作製技術として応用展開するための基礎検討として、円柱構造配列体の光学特性を調べた。構造体の高さが低い場合には微細構造としての特徴がほぼ見られないため、試料作製時に ZnS-SiO₂-Zn 薄膜の成膜厚みを 200 nm と比較的厚くし、円柱構造を作製した。構造体の高さを光の波長に近づけ、サブ波長構造の効果がみられることを狙いとした。トラックピッチ 400 nm のポリカーボネート基板を用いた。ライン方向のドット周期間隔は 400 nm とした。

図5.7に、作製した構造体の電子顕微鏡写真を示す。図 (a) は上面図、図 (b) は斜視図である。レーザ出力は10 mWとした。

微細構造の偏光依存性を調べるために透過率測定を行った（装置：高速分光エリプソメーター、J. A. Woolum、M2000DI）。測定スポット径は約 3 mm であり、測定スポットがパターン領域内に完全に含まれるようにした。直線偏光を用いた透過率の測定モードを利用した垂直入射測定を行い、偏光成分（P 偏光、S 偏光）と基板の方向（トラック方向、半径方向）の関係を調べた。

透過率の波長依存性を図5.8に示す。図中に偏光透過率測定におけるP偏光、S偏光の向きを示す。ポリカーボネート基板にはランド・グルーブが形成されており、ディスクの半径方向と、直線偏光の電場振動成分方向が同じ場合をP偏光測定と定義した。ランド・グルーブに沿ってレーザ光が走査される方向と直線偏光の電場振動成分が同じ場合をS偏光測定と定義した。偏光透過率の波長依存性結果では、P偏光、およびS偏光における測定において線幅の細いディップが見られる。このことより、作製した円柱ドット構造配列体は偏光成分をもつ特定波長域の光をフィルタリングする機能をもつことがわかる。また、顕微分光測定による反射率測定から、ディップ波長において反射成分が強いことが明らかになった。反射成分以外に吸収成分も存在すると推測されるが、その程度は明らかではない。

光学異方性は微小構造体の幾何学形状によって生じることが広く知られている。例えば、周期構造による光の共振現象は特定波長の光の反射を引き起こす。サブ波長構造による光の共振では、同ドットサイズ、同パターン材料の場合には、ディップ波長は微小構造体の間隔に比例する。図5.8において、P偏光測定では波長655 nmにディップが見られる。一方、S偏光測定では674 nm、701 nmを中心波長として比較的幅の狭いディップが見られる。P偏光測定では、トラック方向の400 nm周期の構造に起因すると推測される。加工時のレーザ照射において光照射位置の間隔が400 nmとなるようにパルス光照射を行っているためである。S偏光測定における2波長に見られるディップは、半径方向の2つの周期構造に起因していると推測される。例えば、微小構造体の二次元配置が単純立方格子配置の場合と六角形配置（面心立方格子や最密充填構造）のように、構造異方性に対応していると考えられる。

サブ波長構造の作製技術として考察すると、現状ではレーザ照射装置の光走査方向がディスクの回転を利用した $R \cdot \theta$ 方向であるため、直交する両方向の周期を揃えた周期配列を

形成するのは現状では困難である。しかし、少なくとも一方向にある程度の空間精度をもつ周期構造は形成可能であり、パターン形成時のレーザ照射条件の最適化によって狭幅偏光フィルターやスプリッタの作製技術としての応用も可能であると考えられる。また、アニール処理無しの場合における $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ 薄膜の透過率と比較すると、作製したパターンの透過率の波長平均値透過率が極めて高いことは、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ 薄膜の一部がエッチング除去されていることを考慮しても、透過型光学素子としての利用やレーザ光の吸収による改質技術の観点から注目すべき現象である。

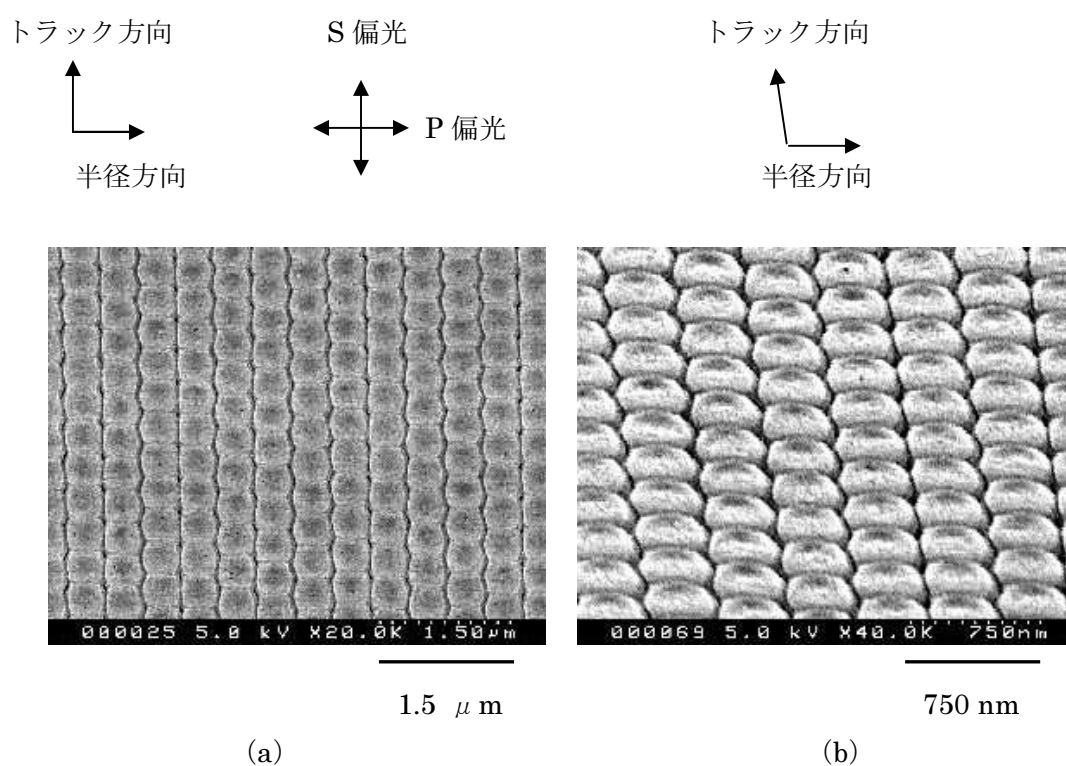


図 5.7 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ 円柱パターンの SEM 写真。(a) 上面図、(b) 斜視図。P 偏光は、基板の半径方向、S 偏光はトラック方向と一致する。挿入図の矢印は、ポリカーボネート基板のランド・グループのトラック・半径方向と、偏光透過率測定における P 偏光、S 偏光の向きを示す。

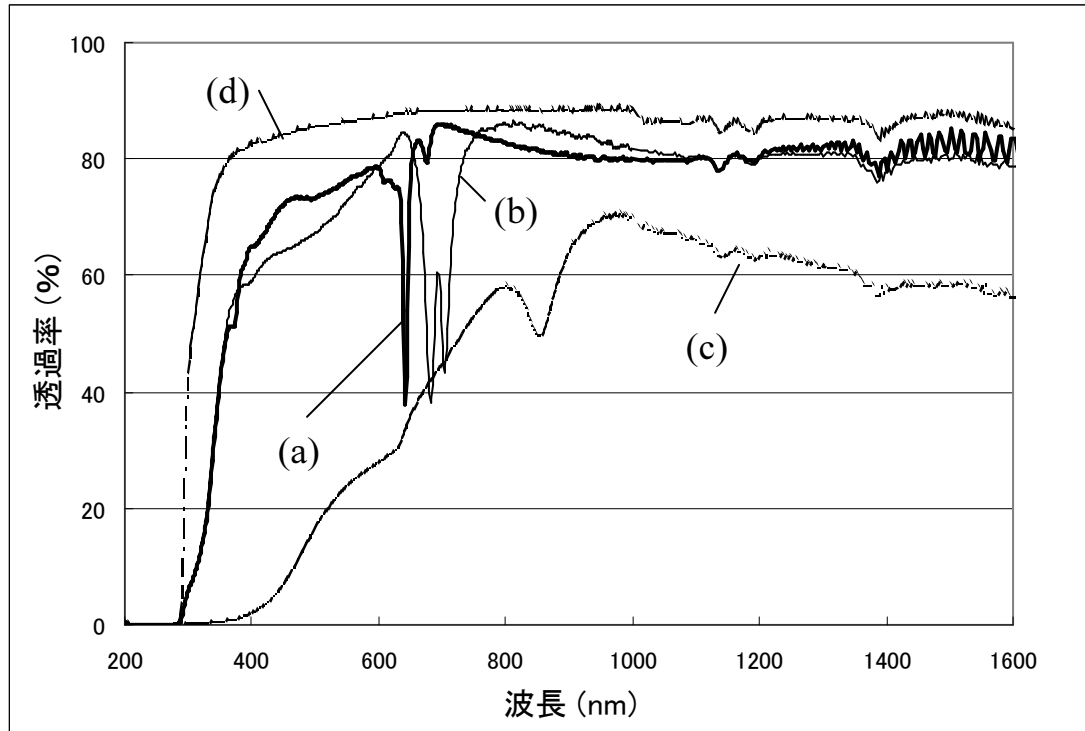


図 5.8 微細構造および薄膜の分光透過率。(a) $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 円柱パターン of P 偏光測定、(b) $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 円柱パターン of S 偏光測定、(c) アニール処理無しの $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜 of S 偏光測定、(d) ポリカーボネート基板 of S 偏光測定。

5.7 様々な光吸収材料を用いた作製結果

5.7.1 作製パラメーター

ZnS·SiO₂に加えるZn以外の光吸収材料として、ZnTe、Ag、Ag_{3.8}In₇Sb₆₁Te_{28.2}（組成比はatom%、以下AgInSbTeと記す）、Mnを用いてパターン作製を試みた。作製方法は、基本的には、光吸収材料としてZnを用いた場合と同様である。

作製した試料は以下の通りである。ここで、括弧内の値は光吸収材料の組成比（mol%）である。(1) ZnS·SiO₂·Zn (33 mol%)、(2) ZnS·SiO₂·ZnTe (15 mol%)、(3) ZnS·SiO₂·Ag (10 mol%)、(4) ZnS·SiO₂·AgInSbTe (11 mol%)、(5) ZnS·SiO₂·Mn (20 mol%)。組成比はスパッタリングパワーを変えることで調整し、滑らかなパターンが形成するようにした。光吸収材料の組成比がこれらの値よりも大きい場合には、薄膜のエッチングが成功しなかった。一方、組成比が小さい場合には薄膜が十分な光吸収を示さなかった。全体の成膜厚みは約 50 nm となるように調整した。

光学定数は前述の分光エリプソメーターを用いて測定した。各試料に対して、青色レーザー波長に対応する 405nm における光学定数は、(1) $n = 2.1$, $k = 0.87$ 、(2) $n = 2.5$, $k = 0.15$ 、(3) $n = 2.1$, $k = 0.20$ 、(4) $n = 2.3$, $k = 0.30$ 、(5) $n = 2.2$, $k = 0.56$ であった。一方、ZnS·SiO₂ (80:20) においては、 $n = 2.3$, k は 1×10^{-3} 以下であった。以上より、ZnS·SiO₂ に Zn、ZnTe、Ag、AgInSbTe、Mn を混合させることによって青色レーザーの光吸収機能が向上した。

5.7.2 作製結果

図 5.9 に、ZnS·SiO₂·ZnTe からなる円柱状ドット、およびリング状パターンの表面 SEM 写真を示す。微小構造体の端部は極めて滑らかである。このような傾向は、他の光吸収材料を用いた場合も同様である。したがって、ZnS·SiO₂ を含む材料を用いたパターンニングにおける特徴であると考えられる。

図 5.10 に、ZnS·SiO₂·ZnTe からなる微小構造体の外径および内径のレーザー出力依存性を示す。レーザー出力が高くなるに従って微小構造体のドット径は大きくなり、さらにレーザー出力を高くすると中央部にほぼ円柱状の空間が生じる。

図 5.11 に、Zn、ZnTe、Ag、AgInSbTe、Mn のいずれかを光吸収材料として用いた場合のパターン外径のレーザー出力依存性を示す。薄膜材料の種類によって、パターンが形成され始めるレーザー出力閾値が異なることがわかる。レーザー出力閾値が低いことはプロセスの観点からは好ましい。安定性や再現性に優れるほか、基板への損傷を最小限に抑えられるためである。パターン作製におけるレーザー出力閾値が異なることは、光吸収材料を含む薄膜の特性が関与していると推測される。レーザー光を吸収した後、パターン材料に熱が伝達するため、光吸収率、反射率、透過率の光学的性質と、熱伝導率、熱容量の熱的性質のほか、光吸収材料の融点、薄膜の成膜状態が複雑に関与していると推測される。

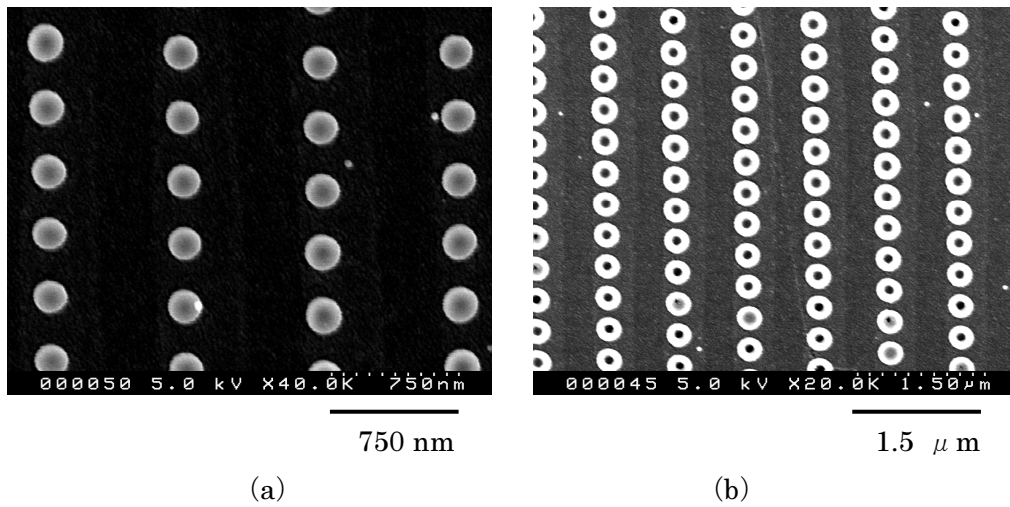


図 5.9 ZnS·SiO₂·ZnTe からなる微小構造体の表面 SEM 写真。(a) レーザ出力 6.0 mW、(b) レーザ出力 7.0 mW。

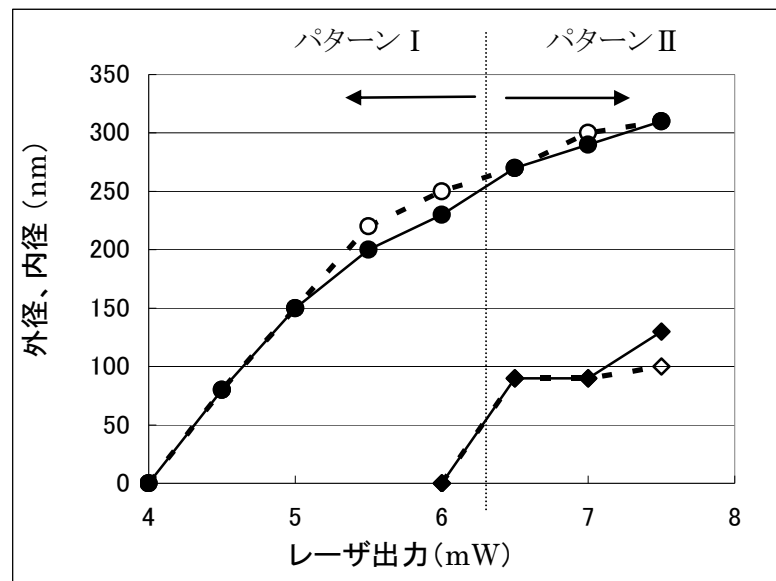


図 5.10 ZnS·SiO₂·ZnTe からなる微小構造体の外径および内径のレーザ出力依存性。

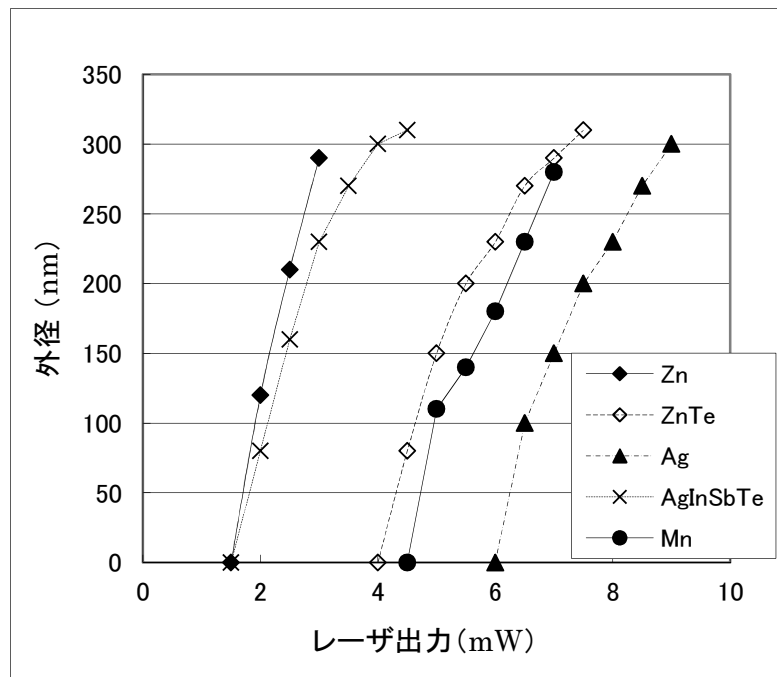


図 5.11 ZnS-SiO₂に Zn、ZnTe、Ag、AgInSbTe、Mn を光吸収材料として作製した微小構造体における外径のレーザ出力依存性。

5.8 光吸収材料を用いた試料のパターン形状変化

光吸収層を配置し、ZnS-SiO₂厚みが比較的厚い試料を用い、レーザ出力に対するパターン形状変化を調べた。ドット形状は光吸収材料からの熱の流れを反映していると考えられる。試料構成は、ポリカーボネート基板 0.6 mm / ZnS-SiO₂ (80:20) 50 nm / Ge 10 nm / ZnS 20 nm / ZnS-SiO₂ (80:20) 160 nmとした。波長405 nmにおけるGeの光学定数は $n = 4.1$ 、 $k = 2.2$ であり、光吸収材料としての役割を果たす。レーザ照射における線速度4.5 m/sとした。

図5.12に、作製したZnS-SiO₂ドットパターンのSEM写真を示す。図5.13 (a) に、最大ドット径と高さのレーザ出力依存性を示す。図5.13 (b) に、パターン変化の断面模式図を示す。図5.13 (b) に記載されているドットサイズは、図5.12に示すドットサイズに対応する。推測される熱の流れを点線矢印にて示す。光吸収層にて光は熱に変換され、周囲の媒質に拡散し、光吸収層の上側のZnS-SiO₂層にてドットパターンが形成される。観察結果から以下の3通りのドット形状が形成されると考えられる。

(1) ドット I

レーザ出力が 3.5～4.5 mW の範囲では、ほぼ半球状のドットが形成される。レーザ照射後の最高温度箇所を中心に、熱はほぼ球状に拡散すると推測される。

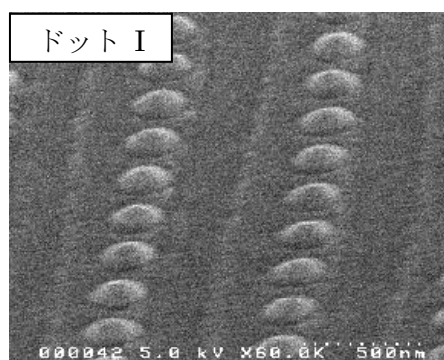
(2) ドット II

レーザ出力が 5.0～5.5 mW の範囲では、ほぼ半球状であるものの上側が平坦であるドットが形成される。ドット I の場合と同様に熱はほぼ球状に拡散するが、薄膜の厚みによる物理的制限を受けることにより上側が平坦になると推測される。

(3) ドット III

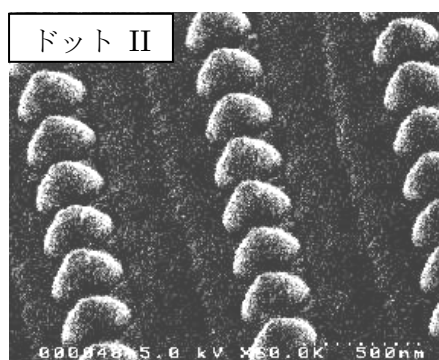
レーザ出力が 6.0～6.6 mW の範囲では、ほぼ円柱状のドットが形成される。ほぼ球状に拡散する熱が薄膜の厚みによる制限により ZnS-SiO₂ 層の表面近傍では横方向へ熱の流れが生じるようになる推測される。

また、レーザ出力 6.4 mW の場合に、ドット高さが 180 nm であり、成膜厚みである 160 nm よりも高くなる。これは熱の拡散に伴う熱膨張に起因していると推測される。



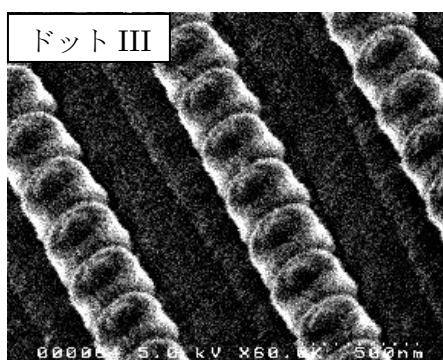
500 nm

(a)



500 nm

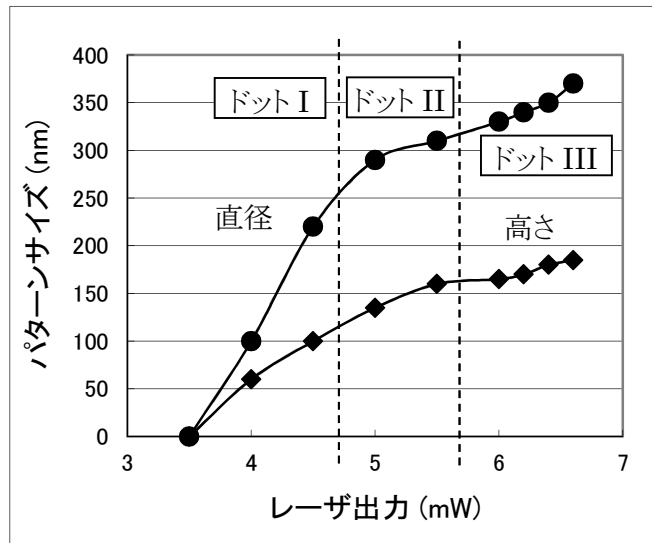
(b)



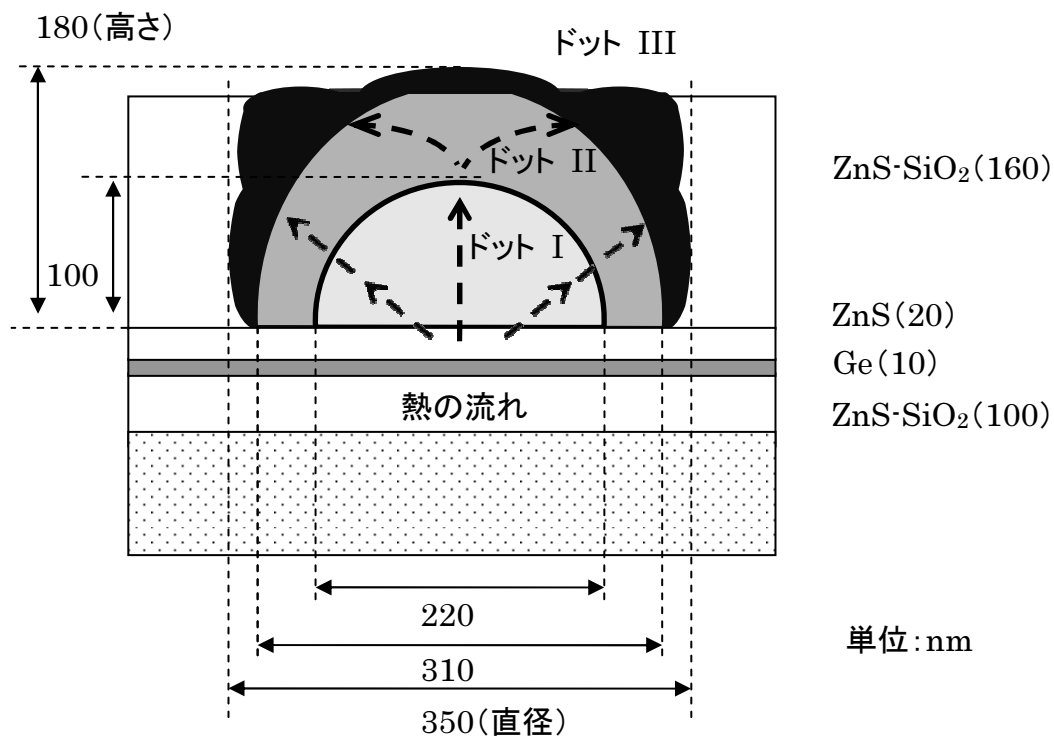
500 nm

(c)

図5.12 ZnS-SiO₂ ドットパターンのSEM写真。(a) レーザ出力4.5 mW、(b) 5.5 mW、(c) 6.4 mWにて作製した。



(a)



(b)

図5.13 (a) ZnS-SiO₂ ドットパターンサイズのレーザ出力依存性、(b) ドットI~IIIの断面形状を示す模式図。サイズは図5.12に対応する。光吸収材料からの推測される熱の流れを点線矢印にて示す。

図5.14に、作製したZnS-SiO₂ラインパターンのSEM写真を示す。図5.15 (a) に、最大線幅と高さのレーザ出力依存性を示す。図5.15 (b) に、パターン変化の断面模式図を示す。図5.15 (b) に記載の大きさは、図5.14に示す大きさに対応する。推測される熱の流れを点線矢印にて示す。光吸収層にて光は熱に変換されて周囲の媒質に拡散するが、光吸収層の上側のZnS-SiO₂層にてラインパターンが形成される。観察結果から主に以下の3通りのライン形状が形成され则认为られる。

(1) ライン I

レーザ出力が 3.0～3.2 mW の範囲では、ほぼ三角状の断面をもつラインが形成される。レーザ照射後の最高温度箇所を中心に熱はほぼ球状に拡散するが、レーザ光を連続的に照射するため、このような形状になると推測される。

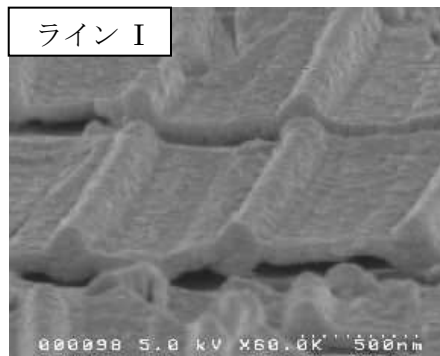
(2) ライン II

レーザ出力が 3.4 mW の場合には、ほぼ直方体状の断面をもつ形状が作製される。ドット II の場合と同様に薄膜の厚みによる物理的制限を受け、上側が平坦になると推測される。

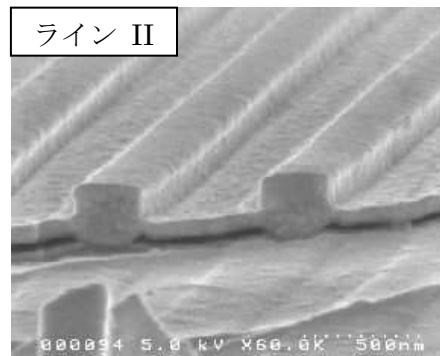
(3) ライン III

レーザ出力が 3.6 mW の場合には、ほぼ逆台形状の断面をもつ形状が作製される。ドット III の場合と同様に、ZnS-SiO₂ 層の表面近傍では横方向へ熱の流れが生じるようになるためであると推測される。

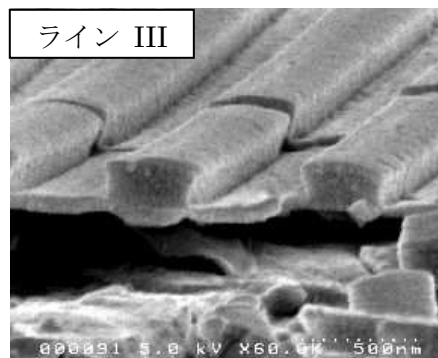
作製したドット、およびライン形状は、フォトリソグラフィ技術によって作製される形状とは異なるため、形状の特徴を活かしたデバイス応用が望まれる。特に、ライン III における台形状の断面をもつライン構造は、その上側に金属膜を成膜することなどにより、2 層サブ波長構造[24]の形成にも応用可能である。



(a)

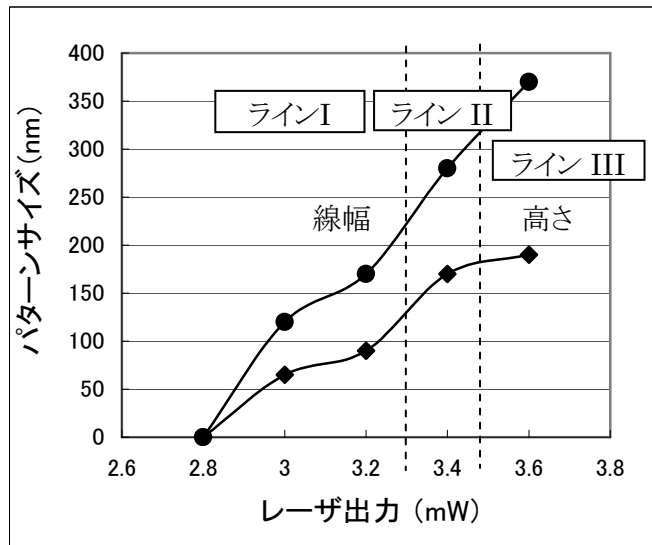


(b)

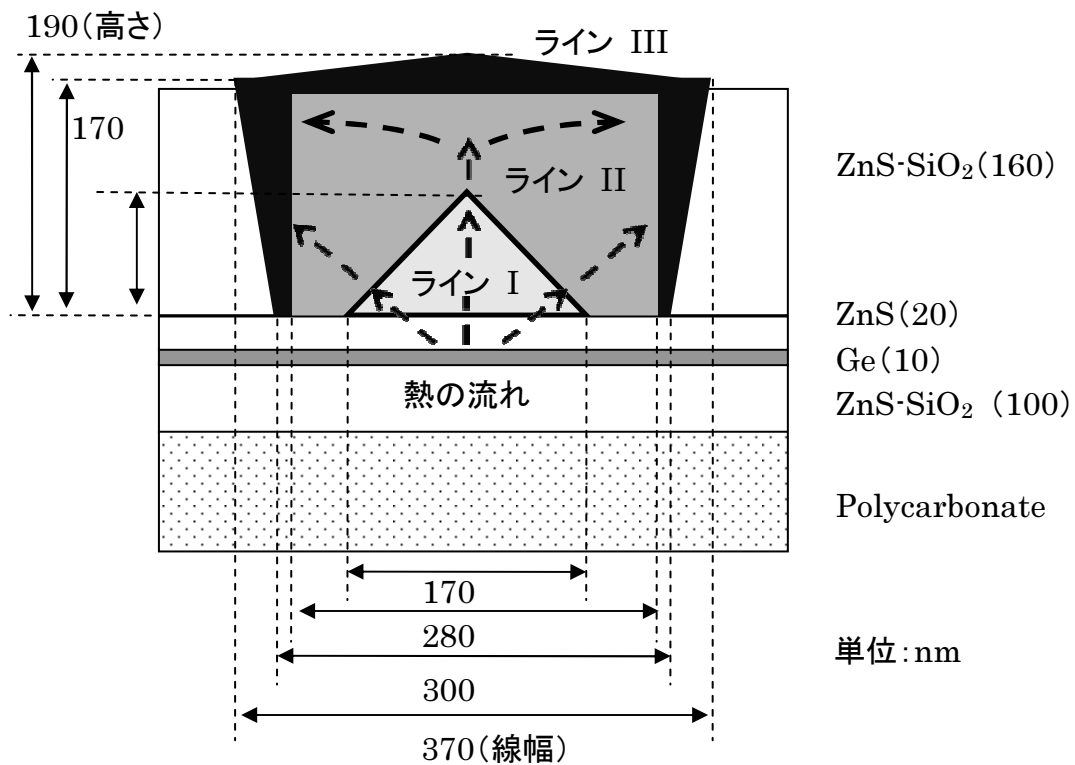


(c)

図5.14 ZnS-SiO₂ラインパターンのSEM写真。(a) レーザ出力3.2 mW、(b) 3.4 mW、(c) 3.6 mWにて作製した。



(a)



(b)

図5.15 (a) ZnS-SiO₂ラインパターンサイズのレーザ出力依存性、(b) ラインI~IIIの断面形状を示す模式図。サイズは図5.14に対応する。推測される光吸収材料からの熱の流れを点線矢印にて示す。

5.9 パターン作製メカニズムの解明実験

熱リソグラフィ技術を進展させるためには、微細パターン作製手法のパターニング原理を材料改質の観点も含めて明らかにする必要がある。本研究では、熱による材料変化がパターニング原理の主要因であると推測し、仮説を裏付ける実験を試みた。

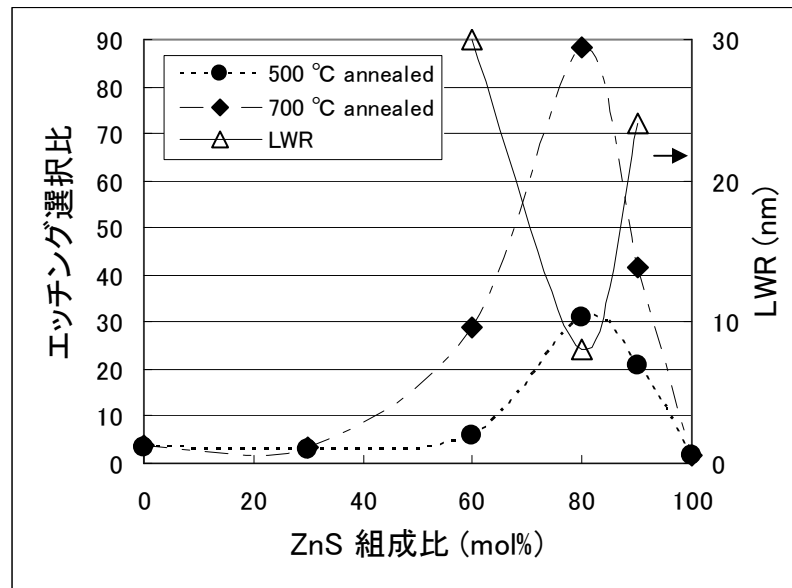
材料特性の評価手法としては、結晶性の評価のためにX線回折による構造解析が挙げられる。精度の高いX線回折データを取得するためには、試料表面が均一な平坦性をもつことが必要である。しかし、そのための評価用試料としては、エッチング耐性変化が生じるように高出力レーザ光が全面に照射されている必要がある。ランド・グルーブをもつポリカーボネート基板を利用している限りは試料表面に凹凸が生じ、平坦な試料の用意は困難である。そこで、レーザによる急加熱・急冷という加熱方法と、アニール処理という準静的な加熱方法では厳密には異なる加熱過程であるものの、熱による変化を調べるという観点から電気炉を用いたアニール処理試料を代替試料とした。アニール処理温度は、集光したレーザ光が照射される箇所の温度として推測される500 °Cを中心に選択し[25]、アニール時間は約30分とした。アニール処理前後の特性評価項目として、最初にエッチング選択比の測定を行うことで、アニール処理試料においてもエッチング耐性変化が生じていることを確認した。その後、分光透過率、X線回折による構造解析を行った。

5.9.1 エッチング選択比の測定

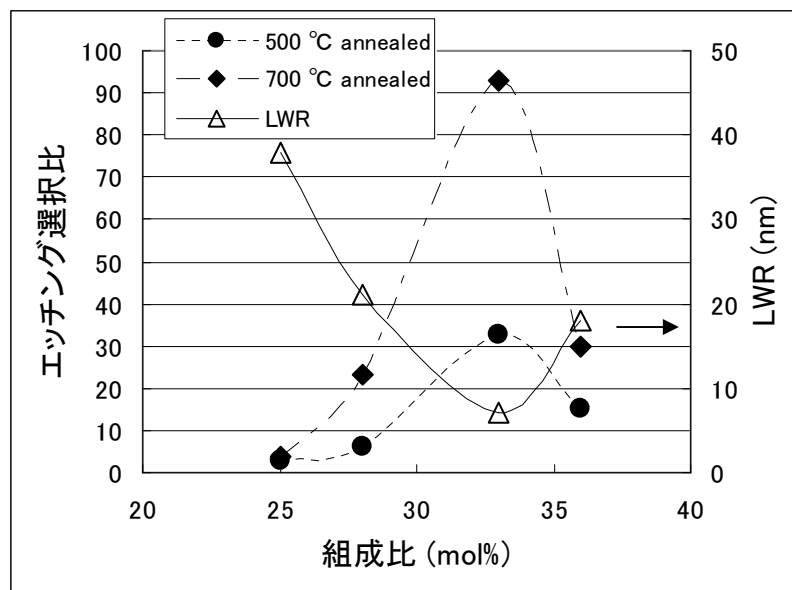
アニール処理試料のエッチング選択比を調べる実験方法として、アニール処理無し、および有りの試料に対して、薄膜が完全に除去されるまでの時間を調べ、試料厚みからエッチング速度を換算した。フッ酸濃度は2 wt%とした。測定の結果、ZnS-SiO₂-Zn (54:13:33) 薄膜においては、アニール処理無しではエッチング速度が6.5 nm/sであったのに対し、アニール処理有りでは0.2 nm/sであった。したがって、エッチング選択比は約33となり、選択比として充分高い値であることを確認できた。参考のため、ZnS-SiO₂ (80:20) 薄膜では、アニール処理無しではエッチング速度は5.3 nm/s、アニール処理有りでは0.2 nm/sになり、エッチング選択比は約27であった。以上より、ZnS-SiO₂-Zn薄膜は、内部にZnを含んでいてもZnS-SiO₂薄膜と同等の高いエッチング選択性を持つことが確認された。アニール処理試料とレーザ照射試料にて異なるエッチング選択比となることが予想されるが、エッチング耐性変化が生じているという観点から、ともに熱による変化が生じていると判断することができる。

パターニングに適した組成比について調べた。図5.16に、アニール処理有り無しの薄膜試料におけるエッチング選択比と、ラインパターンから求められたLWR (line width roughness) のZnS組成比依存性を示す。薄膜は、厚み約100 nmであり、1 mm厚み、50 mm角のシリコン基板上に成膜した。アニール処理は電気炉中で、500 °C、もしくは700 °Cで30分とした。図(a)は、ZnS-SiO₂薄膜における、ZnS組成比依存性を示す。ラインパターンは、パターン層となるZnS-SiO₂薄膜(厚み約40 nm)の下に、光吸収層としてGe(厚み

約10 nm) を配置し、レーザ光を連続的に照射することによって作製した。ZnS-SiO₂薄膜では、80:20の組成比が最もエッチング選択比が高く、LWRを最も低くなることがわかった。これらの結果は、高いエッチング選択性を持つ材料が滑らかなパターン作製を可能にすることと合致する。図 (b) は、ZnS-SiO₂-Zn薄膜におけるZn組成比依存性を示す。ZnSとSiO₂の比率は80:20で一定とし、Znの量を変化させた。Znの組成比が33 mol%にて、最も高いエッチング選択比と最も低いLWRを示した。したがって、ZnS-SiO₂薄膜に光吸収材料を加えた場合においても、最適なZnSとSiO₂の比率は80:20であると推測される。光吸収材料の組成比を変えた場合には、光吸収材料の組成比が高すぎるとSiO₂が不足してフッ酸によるエッチングが十分進行せず、光吸収材料の組成比が低すぎると光吸収が十分行われず、パターンニングがされないと考えられる。



(a)



(b)

図5.16 エッチング選択比、およびラインパターンから求めたLWR。(a) ZnS-SiO₂薄膜におけるZnSの組成比依存性。(b) ZnS-SiO₂-ZnにおけるZnの組成比依存性。

5.9.2 薄膜の透過率測定

ZnS-SiO₂-Zn (54:13:33) 薄膜のエッチング耐性変化の要因を調べるために、分光特性の観点から、以下の (a) ~ (g) の試料に対して、分光透過率を測定した。基板は石英基板を用い、成膜はスパッタリング成膜を用いた。成膜厚みはいずれも約100 nmとした。透過率測定では、試料無しの状態（空気）をレファレンスとした。

- (a) アニール処理無しの**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜
- (b) アニール処理（大気中、500 °C、30分）**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜
- (c) アニール処理無しの**Zn**薄膜
- (d) アニール処理**Zn**薄膜
- (e) アニール処理無しの**ZnO**薄膜
- (f) アニール処理無しの**ZnS**薄膜
- (g) 石英基板

図5.17に、これらの試料の分光透過率を示す。(g)を除く試料にて光の薄膜干渉により振動が見られる。透過率の波長平均について着目すると、アニール処理無しの**ZnO**薄膜は、500 nm以上の波長領域にて高い透過率を示した。石英基板は全測定波長域にて高い透過率を示した。アニール処理を施した**Zn**薄膜も、アニール処理無しの場合と比較して、特に400 nm以上の波長領域にて透過率が高いことが確認された。**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜の透過率はアニール処理無しでは、可視光領域内にて50 %に満たず、極めて低いにも関わらず、アニール処理試料では約400 nm以上の領域にて75 %以上の高い透過率を示している。特にパターン作製時のレーザ照射に利用した青色レーザの波長405 nmに着目すると、透過率が約1 %から約86 %まで大きく変化した。これは、400 nm近傍の波長域では他の可視光領域よりもレーザ照射前後の試料の透過率変化が大きいことを示すとともに、660 nmや780 nmなど、他の発振波長である半導体レーザと比して、青色レーザを用いた方が**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜の光吸収に優れることを示している。

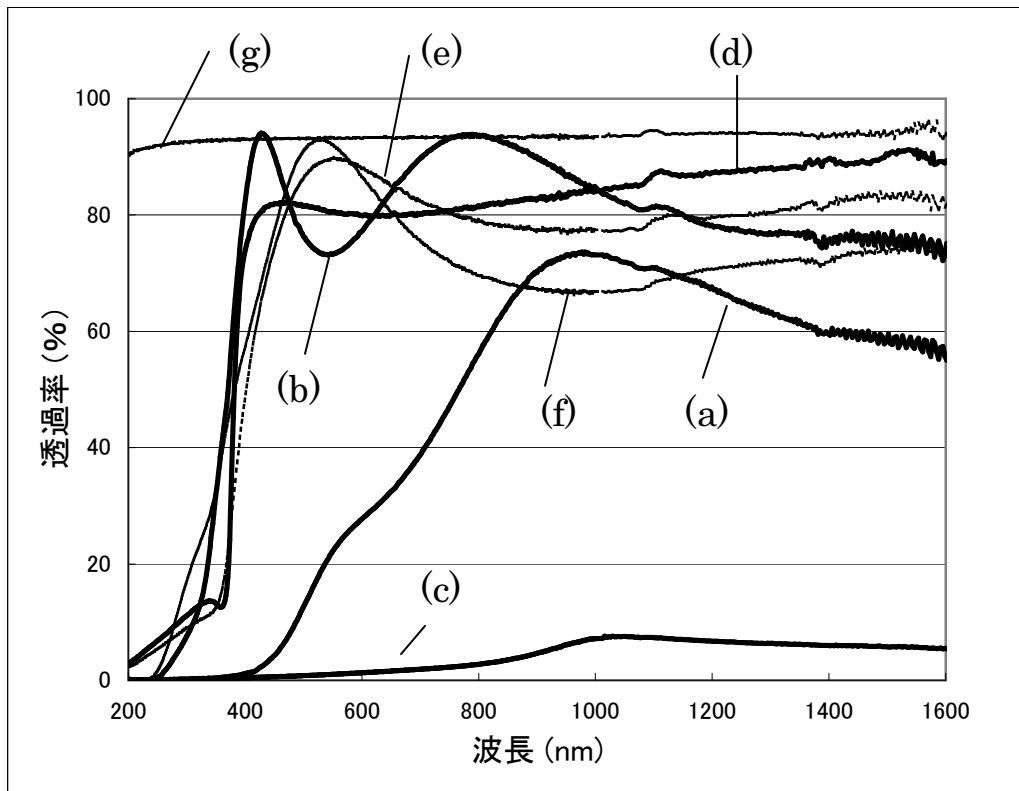


図5.17 薄膜の分光透過率。(a) アニール処理無しの $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜、(b) アニール処理有り $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜、(c) アニール処理無しの Zn 薄膜、(d) アニール処理有り Zn 薄膜、(e) アニール処理無しの ZnO 薄膜、(f) アニール処理無しの ZnS 薄膜、(g) 石英基板。

5.9.3 薄膜のX線回折

パターン作製結果からは ZnS-SiO_2 に加える光吸収材料として様々な半導体・金属材料を用いることが可能であった。したがって、パターン形成には光吸収材料の種類よりも ZnS-SiO_2 が大きく寄与していると考えられる。前述のエッチング選択比の ZnS-SiO_2 組成比依存性について調べるため、 ZnS-SiO_2 組成比が異なる試料を用意した。また、光吸収材料を含む構成として $\text{ZnS-SiO}_2\text{-Zn}$ 薄膜を用意した。参考試料として、 ZnS 薄膜、 ZnO 薄膜、 SiO_2 薄膜、 ZnO-SiO_2 薄膜を用意した。

構造解析の手法としては、斜め入射X線回折 (Grazing incidence X-ray scattering: GIXS) を測定法として選定した。X線回折装置は、PANalytical製X'Pert MRDを利用した。通常のX線回折実験ではX線の侵入深さが数十 μm 程度であるが、斜め入射X線回折実験では数nm～数百nmの表面の結晶構造を評価することが可能である。入射角度 θ は 0.5° であり、X線波長は 1.54 \AA である。本研究における作製試料は、パターン作製試料の厚みと近い方が好ましいことから100 nm程度の試料厚みとした。

図5.18に、 ZnS の組成比を30～90 mol%で含む ZnS-SiO_2 薄膜のアニール処理前後のX線強

度プロファイルを示す。

図5.19に、ZnS (100 mol%) 薄膜、ZnO (100 mol%) 薄膜のアニール処理前後のX線強度プロファイルを示す。

図5.20に、SiO₂ (100 mol%) 薄膜、ZnS-SiO₂-Zn (54:13:33 mol%) 薄膜、ZnO-SiO₂ (80:20 mol%) 薄膜、Zn (100 mol%) 薄膜のアニール処理前後のX線強度プロファイルを示す。

500 °C以上のアニール処理試料にて、アニール温度が高くなるにつれて、ZnS (100 mol%)、およびZnSの組成比が60%以上のZnS-SiO₂薄膜の $2\theta = 28.6^\circ$ 、 47.7° 付近のピーク強度プロファイルが変化していることがわかる。一方、SiO₂ (100 mol%) 薄膜、ZnO-SiO₂ (80:20 mol%) 薄膜では、アニール処理前後でX線強度プロファイルがほぼ変化しない。ZnS-SiO₂ (30:70 mol%) 薄膜ではSiO₂が支配的であり、ZnSの変化は顕著ではない。これらの結果から、ZnSは結晶化し、SiO₂は構造変化が生じないと言える。

ZnS-SiO₂薄膜について考察する。立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) に着目し、ピーク位置、ピーク高さ、半値全幅 (FWHM) を図5.21～5.23に示す。半値全幅をもとにシェラーの式[26]により求められたZnS結晶子の大きさを図5.24に示す。500 °C以上のアニール温度で、高温になるにつれ、ZnS (100 mol%)、およびZnSの組成比が60 %以上のZnS-SiO₂混合物のピーク位置はほぼ 28.6° となる。また、図5.21よりピーク強度は強く、図5.22よりピーク幅も小さくなっていることがわかる。図5.24よりZnSの組成比が80 mol%以上であると、500 °C以上のアニール温度にて結晶子のサイズが特に大きくなり、結晶化が示唆される。

光吸収材料を含むZnS-SiO₂-Zn薄膜について考察する。アニール処理無しのZnS-SiO₂-Zn薄膜では、立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) と六方晶Znの (101) ピーク ($2\theta = 43.5^\circ$) は強度が弱く、ピーク幅も大きい。したがって、微結晶から形成されるアモルファスであると判断できる。アニール処理を施すことにより、立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) のピーク幅が小さくなっており、これはZnS-SiO₂薄膜の場合に見られたZnSの結晶化を示す。Zn薄膜ではアニール処理によりZnOの回折線が現れるようになり、Znの回折線が見られない。これらの変化はZnの酸化に起因する。大気中でZn薄膜にアニール処理を施すとZnO薄膜が形成されることは広く知られている。また、ZnS-SiO₂-Zn薄膜においてもアニール処理によってZnOに起因する回折線が現れ、Znの回折線は見られない。したがって、ZnS-SiO₂-Zn薄膜のアニール処理後にはZnSの結晶化に加え、Znの酸化が生じていると考えられる。

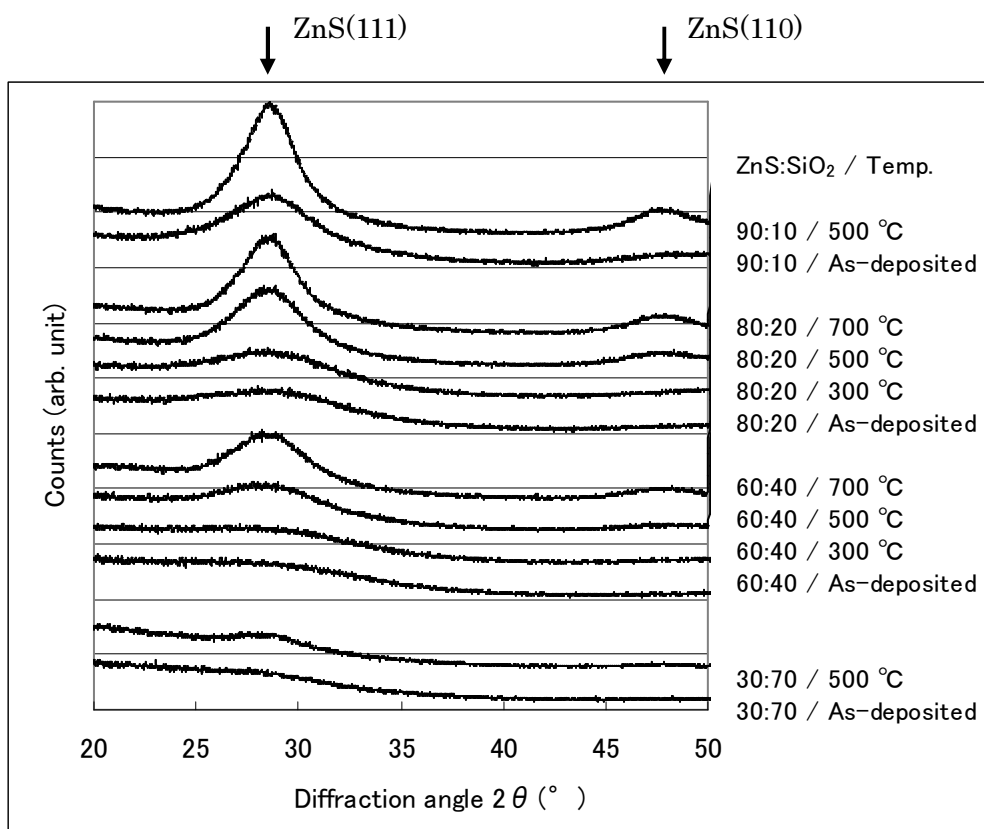


図5.18 ZnS-SiO₂薄膜の斜め入射X線回折によるX線強度プロファイル。ZnSとSiO₂の組成比、およびアニール温度を右側に示す。

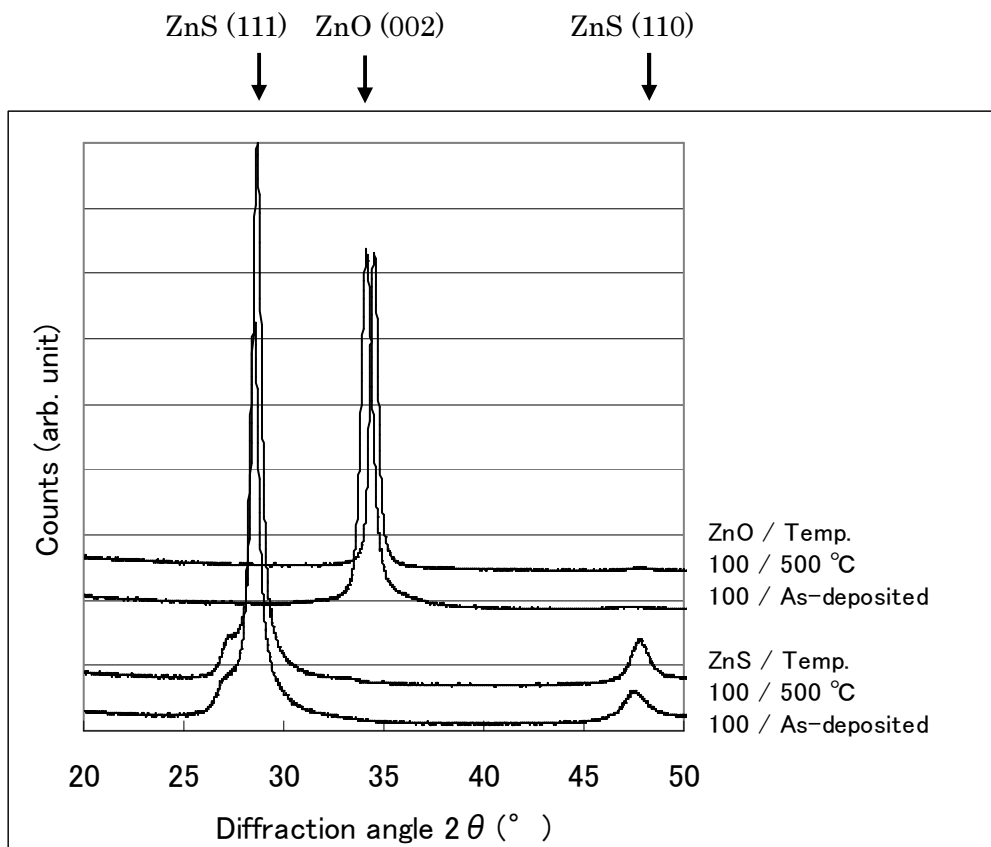


図5.19 ZnS薄膜、ZnO薄膜の斜め入射X線回折によるX線強度プロファイル。組成比、およびアニール温度を右側に示す。

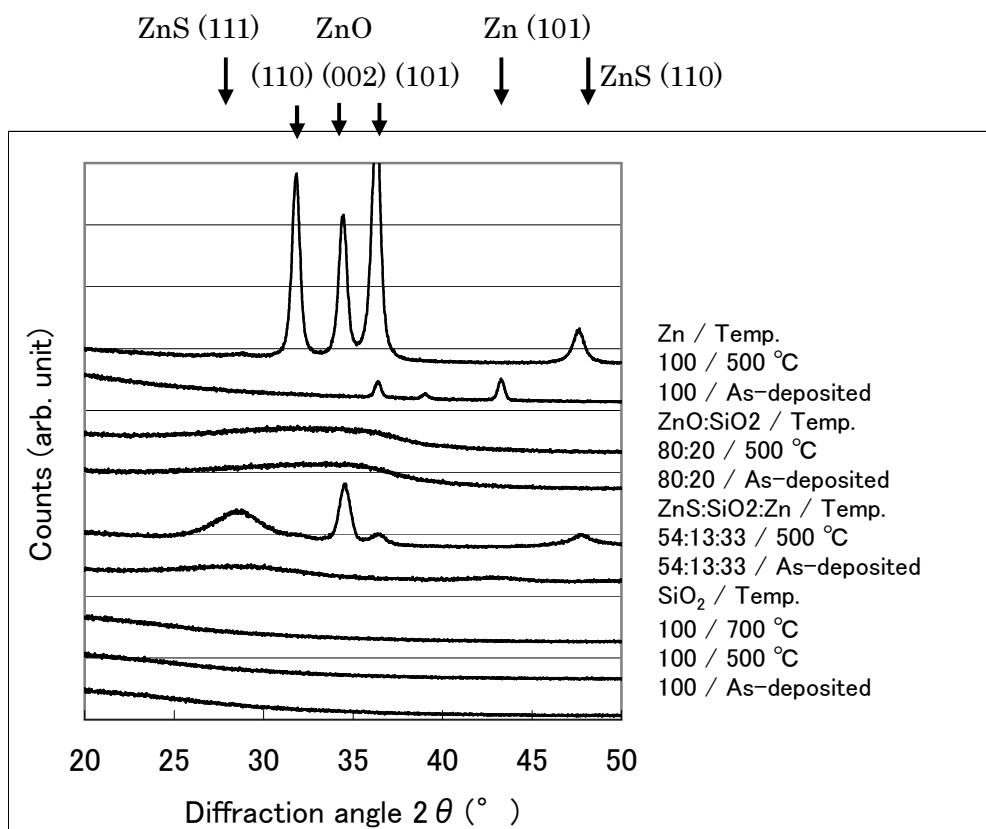


図5.20 SiO₂薄膜、ZnS-SiO₂-Zn薄膜、ZnO-SiO₂薄膜、Zn薄膜の斜め入射X線回折によるX線強度プロファイル。組成比、およびアニール温度を右側に示す。アニール処理無しZn薄膜では、六方晶 Zn (101) のピークが43.5 ° に見られる。500℃のアニール処理試料では、六方晶 ZnO (100) : 31.8 °、(002) : 34.4 °、(101) : 36.3 ° が見られる。

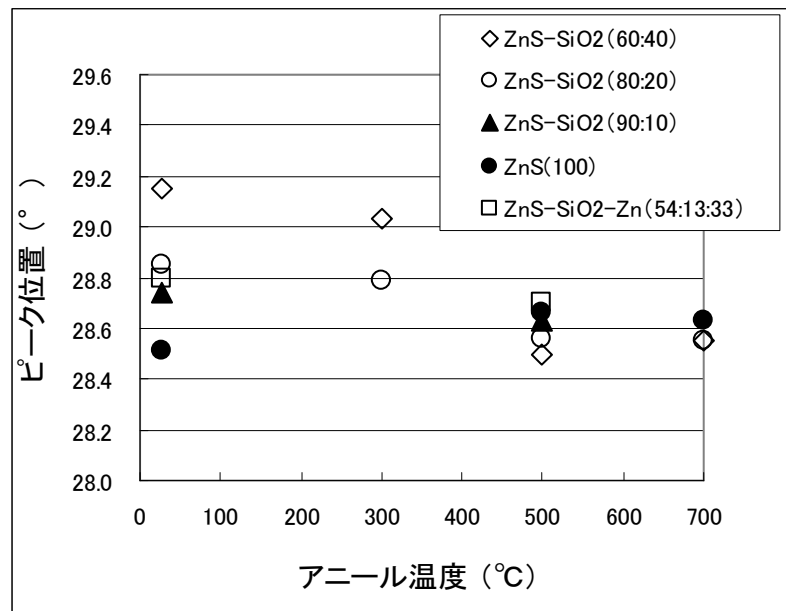
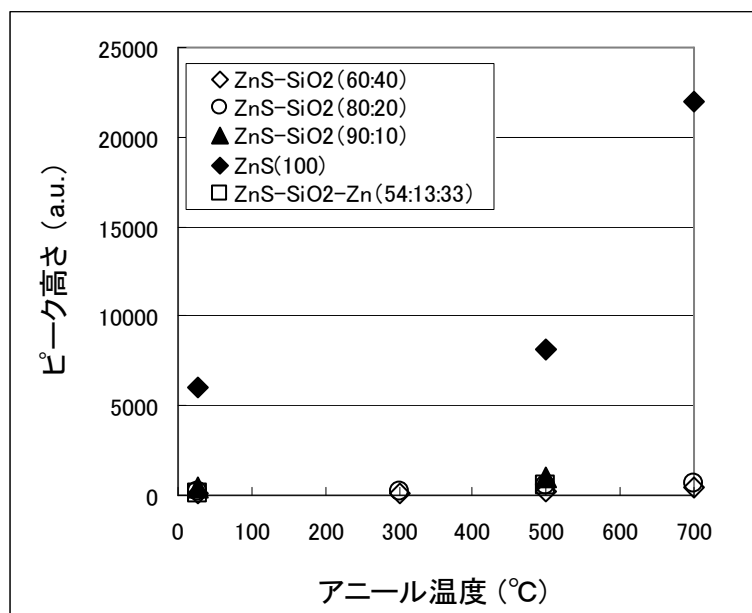
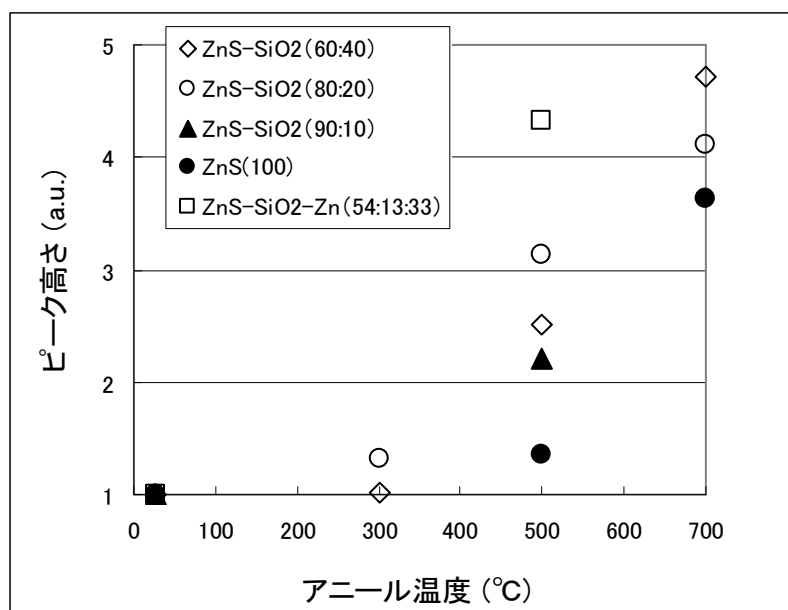


図5.21 ZnS-SiO₂薄膜、ZnS薄膜、ZnS-SiO₂-Zn薄膜における立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) 位置のアニール温度依存性。

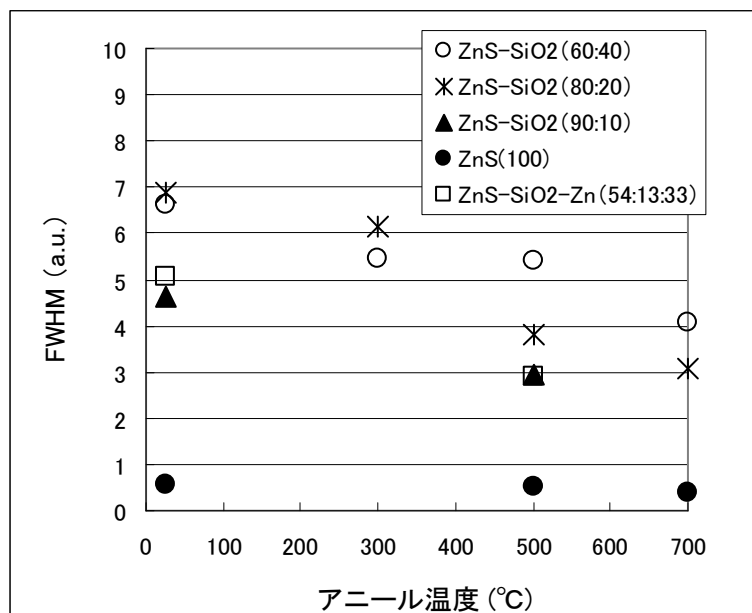


(a)

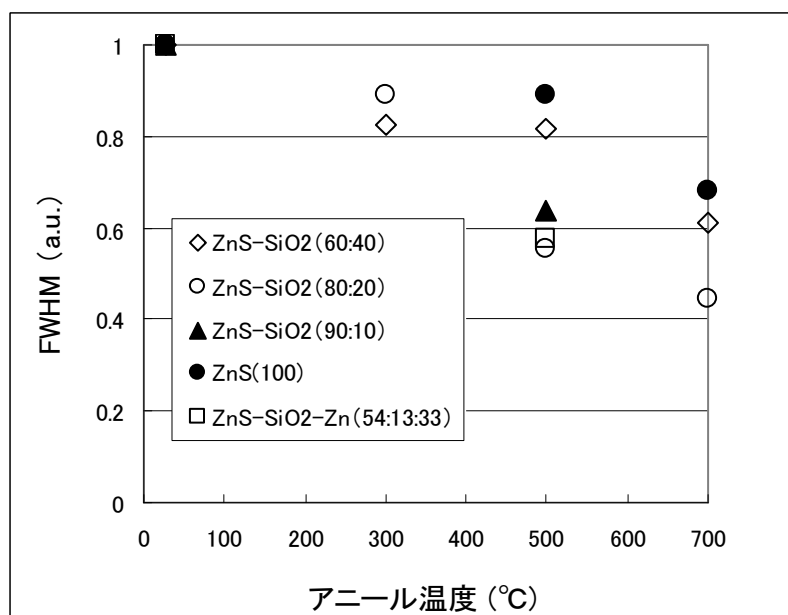


(b)

図5.22 X線強度プロファイルから求められた立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) 高さのアニール温度依存性。(a) 測定生データ。(b) アニール処理無し試料のピーク高さで規格化した値。



(a)



(b)

図5.23 X線強度プロファイルから求められた立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) 幅のアニール温度依存性。(a) 測定生データ。(b) アニール処理無し試料のピーク高さで規格化した値。

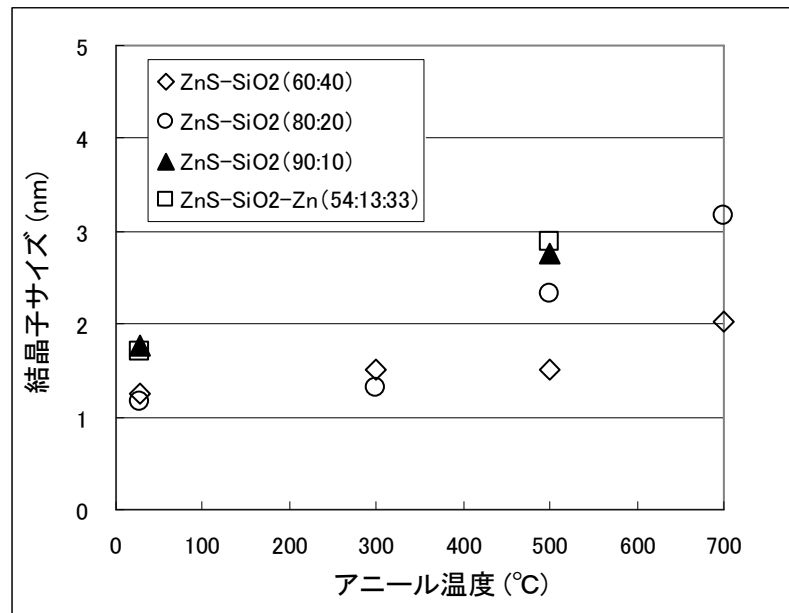


図5.24 立方晶ZnS (111) の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) 幅から求めたZnS結晶子サイズのアニール温度依存性。

5.9.4 アニール処理試料に関するまとめ

レーザ照射による変化の要因について、アニール処理試料を用いた実験結果から考察する。対物レンズを用いて集光したレーザ光による照射は局所的であり、瞬間的な加熱と冷却が行われるのに対し、アニール処理では熱によるエネルギーが材料内部に徐々に蓄積される。熱の蓄積時間や準静的であるかという観点からは異なる現象である。しかし、アニール処理試料においても、レーザ照射箇所と同様に大きなエッチング耐性変化が生じていることから、アニール処理試料とレーザ照射試料に見られる現象はほぼ対応し、**ZnS-SiO₂**、および**ZnS-SiO₂-Zn**のパターニング原理は、熱が主要因となる構造変化のメカニズムによると推測される。レーザ照射を行った試料においてもアニール処理を施した薄膜試料と同様に**Zn**の酸化が生じていると推測される。**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜では成膜した状態では光吸収が生じるが、レーザ照射によって**Zn**が**ZnO**に変化する。また、レーザ照射部の外側部分はレーザ照射を施していない**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜からなり、ウェットエッチングの工程でこれらは除去される。成膜時には**ZnS-SiO₂-Zn**薄膜は光吸収するが、光照射後は**ZnS**、**SiO₂**のみならず、酸化により形成した**ZnO**も可視光領域にて高い透過率を示すため、最終的に基板上に透明なパターンのみが残存する。

5.10 まとめ

光吸収材料を含有した $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ を用いた熱リソグラフィ技術による作製方法では、光吸収層を別に設けることなく単層薄膜のみで微細パターンを作製することが可能である。単層薄膜は、光吸収層とパターン層としての両方の役割を果たす。

光吸収材料として Zn を用いた $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Zn}$ 薄膜にレーザ照射とウェットエッチングにより透明微細パターンを形成した。レーザ照射出力を変化させることにより、数百 nm スケールの円柱状パターンとリング状パターンを透明基板上に形成した。リング状パターン形成は、熱リソグラフィ技術特有な二段階形成であり、レーザ照射により薄膜内部に穴状の空隙を形成した後にウェットエッチングにより外側が除去されることでリング状パターンとなる。

電子顕微鏡観察、透過率測定、X 線回折実験から、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ に光吸収材料を添加した材料において生じる現象を分析した。 SiO_2 はフッ酸によりエッチングされ、 ZnS は結晶化により混合膜のエッチング耐性を変化させる。さらに光吸収材料が Zn のような酸化しやすい材料の場合には、レーザ照射により、 ZnS の結晶化に加え、光吸収材料の酸化も伴う。そのような理由から、酸化物が高い透過率を示す性質をもっている場合には、最終的に形成されたパターンも広い波長域にて全体として高い透過率を示す。

応用範囲を広げるために、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ に加える光吸収材料として Zn 以外の材料でも試みた。光吸収材料としては、 Zn のほかに、 ZnTe 、 Ag 、 AgInSbTe 、 Mn を利用し、それらの作製結果を比較した。

本技術は対物レンズにより集光されたレーザ照射により材料のエッチング耐性を変化させるのみならず、材料改質も兼ねたプロセスである。光吸収層として用いる材料の種類を変えることによって成膜当初とは異なる材料機能を発現させ、デバイス応用範囲を拡大することも可能であると考えられる。

5.11 今後の展望

熱リソグラフィ技術を用いて作製した微細構造を光学デバイスとして利用することについて述べる。当初応用として検討していた、記録マークをパターン化した光ディスクは、光学ドライブも含めて実現するのは容易ではないと予測される。理由としては、ブルーレイディスク以上の更なる高密度化には、青色より短い波長のレーザや、より高い開口数の対物レンズを用いることが必須となるほか、波長限界以下のサイズからなる記録マークを実現できた場合においても、光を用いて記録マークを安定的に読み取ることが困難なためである。更なる大容量光ディスクの製品化の場合には、記録層の多層化、もしくはホログラフィックメモリーなどの新たな原理に基づく記録媒体であると予測される。以上の理由から、本論文における光吸収材料の特性を活かし、大容量光ディスク以外のデバイス応用を検討することが好ましい。以下に展開案を示す。

(1) 光吸収材料として貴金属を用いた場合

絶縁体であるSiO₂中に金属が埋め込まれた構造は、プラズモン共鳴の分野でも注目されている。光吸収材料としてAuやAgなどの貴金属を用いることでプラズモン素子としての応用が考えられる[27-29]。

(2) 光吸収材料として記録材料を用いた場合

AgInSbTeのような記録材料を用いた場合、作製した微小構造体は書き換え型メモリにおいてパターン化された記録マークとして適している。しかし、前述のように記録マークを読み取る技術の開発が課題として残る。

(3) 光吸収を示す材料であるが、レーザ照射により材料改質が生じる場合

Znのように酸化しやすい光吸収材料を用いた場合は、レーザ照射に伴う材料改質を利用できる。特に、酸化物が高い透過率を示す場合には、作製したパターンも高い透過率を示す。透明なパターンは、反射防止膜や狭帯域フィルターなど透過型の光学素子において、機能性表面構造として利用可能である。また、レーザによる改質効果を利用することにより、ウェットエッチング工程を行わないプロセスにおいてもガラス材料からなる光基板回路内部へのサブ波長レベルのマーキングが可能となる。

独特なパターン形状を利用するという観点からは、リング状のような曲面をもつ微細パターンの加工法は数少ない。円筒形状では表面積が比較的大きいことを利用する例としては、以下の案が考えられる。

(1) バイオセンサやガスセンサなどのセンシング感度向上への応用

(2) 太陽電池に微細構造として利用することによる変換効率向上

本研究における技術を、他の技術と組み合わせる例としては以下の案が考えられる。

(1) ポリカーボネート基板の材質をガラス基板やフレキシブル基板とすることでの新たな応用

(2) 固浸レンズとの組み合わせによる高密度記録媒体への応用

(3) マルチビームや空間光変調器を用いた同時多点技術との組み合わせによる高速化

上記のように、本章で示した熱リソグラフィ技術では、様々な展開案が挙げられる。今後は、デバイスとしての原理検証実験を実施する必要がある。

第 5 章の参考文献

- [1] X. Dou, B. M. Phillips, P.-Y. Chung, and P. Jiang: Opt. Lett. **37** (2012) 3681.
- [2] K. Bhatnagar, A. Pathak, D. Menke, P. V. Cornish, K. Gangopadhyay, V. Korampally, and S. Gangopadhyay: Nanotechnology **23** (2012) 495201.
- [3] M. Takeda, M. Furuki, T. Ishimoto, K. Kondo, M. Yamamoto and S. Kubota : Jpn.J.Appl.Phys. **39**, 797 (2000).
- [4] Y. Wada, M.Katsumura, Y. Kojima, H. Kitahara and T. Iida: Jpn.J.Appl.Phys. **40**, 1653 (2001).
- [5] M. Katsumura, H. Nishiwaki, T. Mitsuhata, M. Okano, T. Iida, A. Kouchiyama and H. Inoue: Jpn.J.Appl.Phys. **41**, 1698 (2002).
- [6] J. Tominaga, T. Nakano and N. Atoda: Appl. Phys. Lett. **73**, 2078, (1998).
- [7] M. Kuwahara, T. Nakano, J. Tominaga, M. B. Lee and N.Atoda: Jpn.J.Appl.Phys. **38**, L1079 (1999).
- [8] M. Kuwahara, T. Nakano, J. Tominaga, M. B. Lee and N.Atoda: Microelectron. Eng. **53**, 535 (2000).
- [9] M. Kuwahara, T. Nakano, C. Mihalcea, T. Shima, J. H. Kim, J. Tominaga and N.Atoda: Microelectron. Eng. **57/58**, 883 (2001).
- [10] M. Kuwahara, J. Li, C. Mihalcea, N. Atoda, J. Tominaga and L. P. Shi: Jpn.J.Appl.Phys. **41**, L1022 (2002).
- [11] A. Kouchiyama, K. Aratani, Y. Takemoto, T. Nakao, S. Kai, K. Osato, and K. Nakagawa: Jpn.J.Appl.Phys. **42**, 769 (2003).
- [12] T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, H. Miyamoto, and J. Ushoyama: Appl. Phys. Lett. **85**, 639, (2004).
- [13] E. Ito, Y. Kawaguchi, M. Tomiyama, S. Abe and E. Ohno: Jpn.J.Appl.Phys. **44**, 3574 (2005).
- [14] K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Shima, T. Nakano, M. Kuwahara and J. Tominaga: Jpn.J.Appl.Phys. **45**, 1379 (2006).
- [15] K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Nakano and J. Tominaga: J. Opt. A. Pure Appl. Opt. **8**, S139 (2006).
- [16] H. Miura, N. Toyoshima, Y. Hayashi, S. Sangu, N. Iwata, and J. Takahashi: Jpn.J.Appl.Phys. **45**, 1410 (2006).
- [17] T. Ohta, M. Uchida, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Kotera and S. Nakamura: Proc. SPIE **1078**, 27 (1989).
- [18] E. K. Kim, S. I. Kwun, S. M. Lee, H. Seo and J. G. Yoon: Phys. Rev. B **61**, 6036 (2000).
- [19] D. V. Tsu and T. Ohta: Jpn.J.Appl.Phys. **45**, 6294 (2006).

- [20] N. Yamaoka, S. Murakami, Y. Sugawara, S. Ohshima, T. Takishita, and F. Yokogawa: *Jpn.J.Appl.Phys.* **49**, 08KG03 (2010).
- [21] S. Murakami, N. Yamaoka, M. Matsukawa, Y. Sugawara, S. Jinno, T. Takishita, and F. Yokogawa: *Jpn.J.Appl.Phys.* **50**, 09MD02 (2011).
- [22] A. Gropp, J. Hutfless, S. Schuberth and M. Geiger: *Opt. Quantum Electron.* **27**, 1257 (1995).
- [23] A. Ivarson, J. Powell and C. Magnusson: *J. Laser Appl.* **3**, No.3, 41 (1991).
- [24] L. Y. Deng, J. H. Teng, L. Zhang, Q. Y. Wu, H. Liu, X. H. Zhang, and S. J. Chua: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 011101.
- [25] Y. Yamakawa, K. Kurihara, M. Kuwahara, T. Shima, T. Nakano and J. Tominaga: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1463 (2006).
- [26] P. Scherrer: *Gottinger Nachrichten Gesell.* **2**, 98 (1918).
- [27] H. Amekura, N. Umeda, K. Kono, Y. Takeda, N. Kishimoto, Ch. Buchal and S. Mantl: *Nanotech.* **18**, 395707 (2007).
- [28] E. Pedrueza, J. L. Valdes, V. Chirvony, R. Abargues, J. Hernandez-Saz, M. Herrera, S. I. Molina and J. P. Martinez-Pastor: *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3502 (2011).
- [29] K. Bhatnagar, A. Pathak, D. Menke, P. V. Cornish, K. Gangopadhyay, V. Korampally, and S. Gangopadhyay: *Nanotechnology* **23** (2012) 495201.

第 6 章 電子線描画による微細構造作製

第 6 章では、プラズモン磁気光学デバイスの基礎検討として、トップダウン法により作製した貴金属/磁性体材料からなる微小構造体の光学特性、および磁気光学特性を測定し、プラズモン増強について調べた。

6.1 背景と目的

一般的な光学素子材料としては、ガラスをはじめとする透明酸化物やフッ化物、窒化物などが利用されており、金属材料は汎用的に利用されていない。それは、金属材料は Al の反射ミラーに用いるなど反射の用途では有効であるものの、数十 nm の侵入深さにて減衰し、透過率が極めて低いためである。透過型光学素子の用途においては、低透過率であることは光学損失が大きいことを意味する。そのような理由から金属材料は透過型光学素子には利用されていなかったが、近年では微細加工技術の進展に伴い、金属材料の微細加工も可能となった。特に局所的な電場増強効果に着目し、貴金属材料の局在プラズモン共鳴を積極的に光学素子に利用する試みが多くなされている。

光信号を外部から制御可能であると光デバイスの応用範囲は広がる。しかし、プラズモン共鳴による電場増強効果を引き起こす貴金属材料を光学素子材料として用いた場合には、光学特性をもとに得られる信号を外部から制御できないという課題がある。外部から信号制御可能な材料として挙げられるのが、磁気光学効果を示す磁性体である。光と磁性体の研究は、磁気光学効果であるファラデー効果や磁気カー効果をはじめとして歴史は古いものの、磁気カー効果を読み出しに利用した光磁気記録媒体、ファラデー効果を利用した光アイソレーターなどのアプリケーションのほかには市場規模の大きい光デバイスは生まれていない。しかし、先に述べたように微細加工技術は進展しており、磁性体の磁化を利用する磁気記録媒体（ハードディスク）の分野においても数十～数百 nm サイズの磁性体加工も可能となってきた[1]。各メーカーは主として市場が大きい記録媒体分野にてナノパターンメディアの高密度化に注力している。記録媒体分野では、光磁気記録媒体の開発が行われていない現在では、近接場光による熱アシスト記録を除いてメモリ分野では光技術を用いた開発はほぼ行われていない。光とナノ磁性体の相互作用を用いた分野は未だ発展途上の段階にあると言える。また、磁性体の分野ではスピン角運動量の制御が近年注目されている。スピン角運動量は素粒子や原子の自由度の一つであり、スピンを制御したスピントロニクスは近年進展している分野である。今後様々な研究分野において融合技術が進展していくと予測される。

このような技術背景にて、本章ではナノ磁性体と光技術の融合に着目した。本章における目的は、アクティブ光デバイスについての基礎検討を通じて、他の無機材料にはない磁性体特有の現象を光により生じさせ、新たな光デバイス開発の基礎を築くことである。また、作製方法として物理的なエッチング手法である Ar イオンミリングを中心にトップダウ

ン法について考察する。磁性体は、ナノスケールにおいても磁気双極子モーメントによる磁性という機能を保持すると期待される。局在プラズモン共鳴は、まさに数十 nm スケールをもつ構造体に現れる現象であり、光を用いたナノテクノロジーへの挑戦としては有望な選択である。

6.2 局在プラズモンアクティブ光デバイスの提案

本章の光デバイスと研究開発のアプローチについて述べる。

まず材料検討では、波長と誘電率の関係が局在プラズモン共鳴を検討する上で重要な指標となる。図 6.1 に、貴金属材料および代表的な磁性体材料の誘電率の実部 (ϵ_1) および虚部 (ϵ_2) の波長依存性を示す。データは分光エリプソメーター (ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製、M2000) による実測値である。各材料の波長依存性から、貴金属材料である Au、Ag、Al は、磁性体材料である Co、NiFe、(Co/Pt) とは傾向が異なることがわかる。Co、NiFe、(Co/Pt) は、ドルーデ関数に従い、局在プラズモン共鳴が生じない。一方、Au、Ag、Al は紫外～可視光領域にて局在プラズモン共鳴を生じる共鳴振動数が存在し、局在プラズモン共鳴が生じる。これは、バンド間遷移による吸収端が Au では波長 590 nm、Ag では 350 nm、Al では 200 nm に存在し、誘電率がドルーデ関数に従わないことがプラズモン励起と関係していると推測される。しかし、前述のように磁性材料は外部から磁場印加を用いて磁性体を示す信号を高速でスイッチング可能であるという特有な機能を持つ。このような磁性体特有の機能と、プラズモンの特性を結びつけることができれば、外部から信号制御可能な光デバイスの発展に繋がると考えられる。

次に、どのような光デバイスに応用可能であるかについて述べる。図 6.2 に、磁気光学効果を用いた空間光変調素子 (SLM) の原理を示す。外部からの磁界印加によって磁性体の磁気モーメントの向きを高速で変化させる。磁気モーメントの向きにより、入射した直線偏光の回転角、楕円率が異なり、得られた磁気光学信号は保持されることから、不揮発性の外部制御光学素子として利用できる。磁気モーメントの変化は、スピン変化に起因し、原理的には ns レベルでのスイッチングが可能とされる。他の SLM に利用されている液晶では数 ms、強誘電体では数百 μ s、MEMS では数十 μ s であることと比較しても、スピンを用いた場合には超高速によるスイッチングの可能性を秘めている。SLM の用途は主として表示デバイスであり、特に三次元画像においては μ m レベルの微細化が必要とされる。

本研究の開発段階は、原理確認事項を含むため基礎検討段階に相当する。光波長よりも充分小さい円盤状のドットが正方格子状に配列した構造を作製し、貴金属材料の中に磁性体を挟み込むドット構成により、ドット全体に誘起された局在プラズモンが磁性体にどのように作用するかに着目して光学特性および磁気光学特性を調べた。試料は電子線描画と Ar イオンミリングにより作製した。評価方法に関しては第 3 章にて述べたように、微小領域の光学特性評価方法として顕微分光を利用した。磁気光学特性評価には、レーザを用い、試料前後に対物レンズを配置したファラデー効果測定装置を構築した。レーザ波長は局在

プラズモン共鳴が生じる発生波長域内の2波長を選択した。

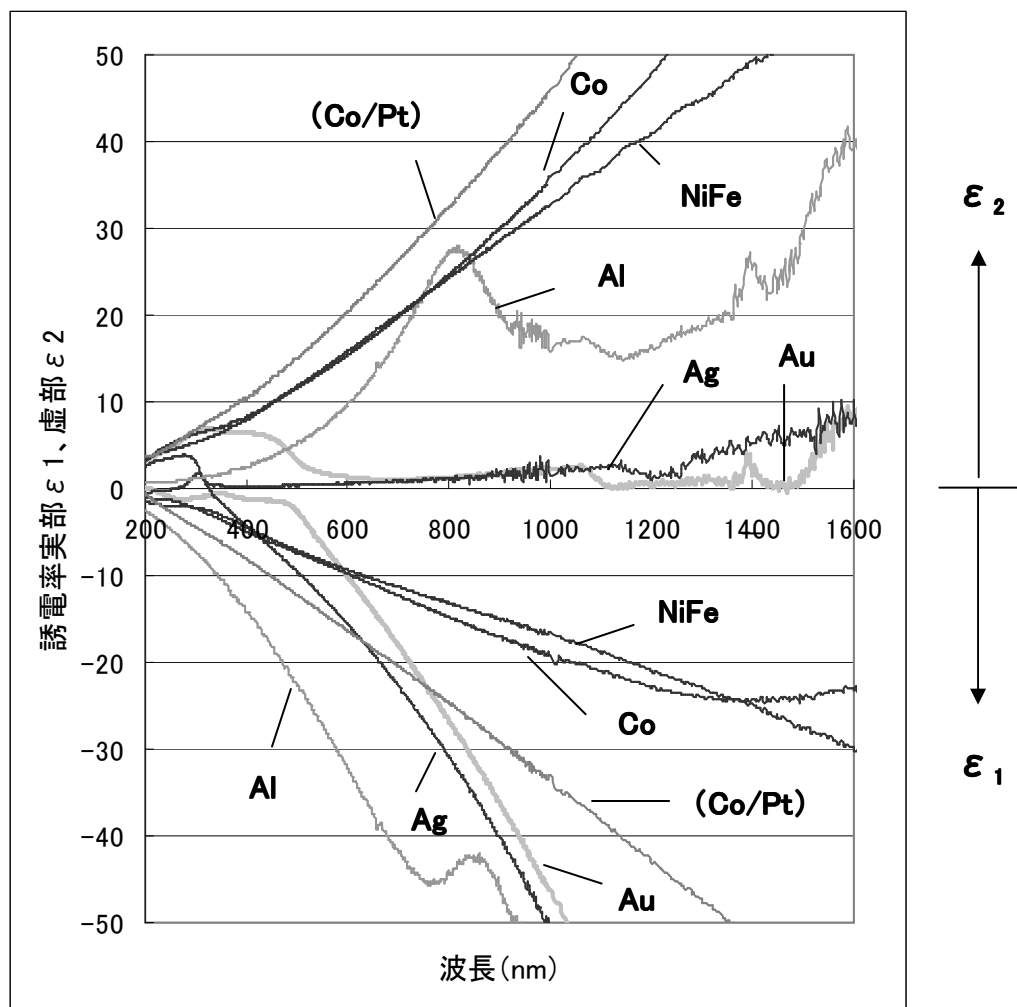
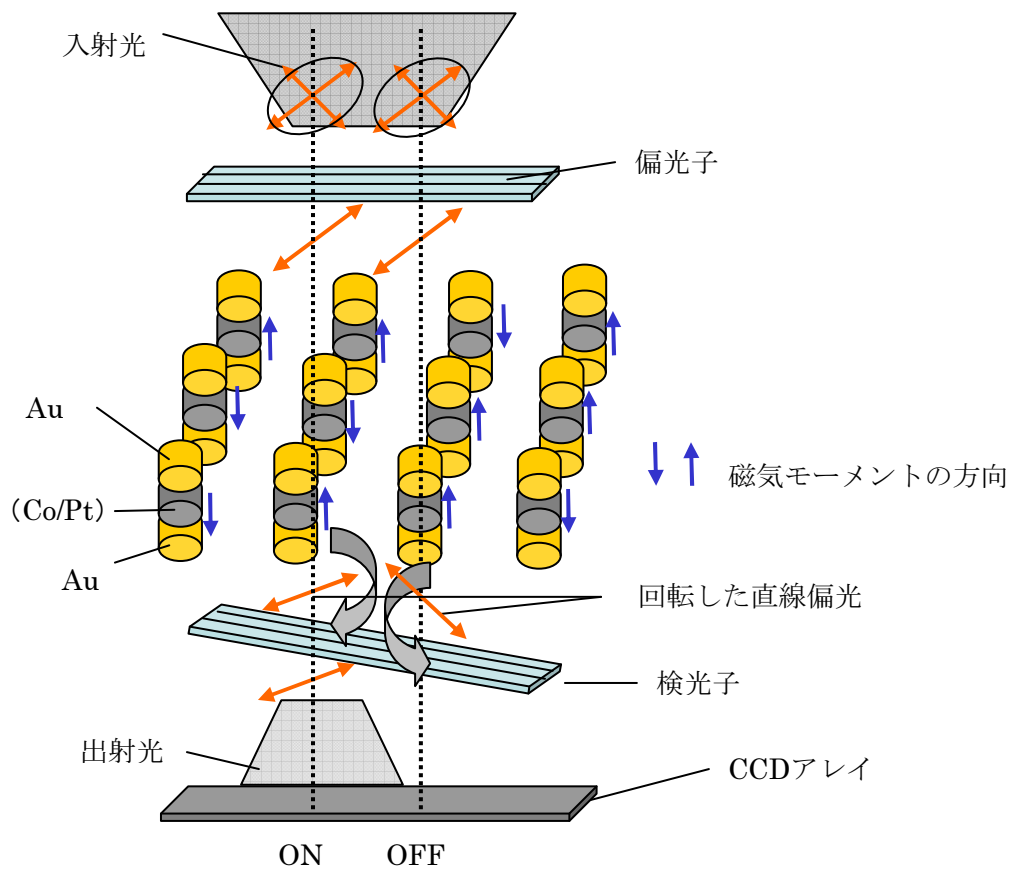
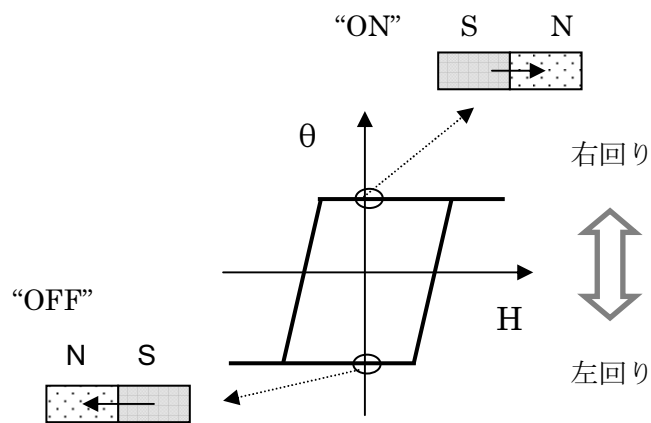


図 6.1 貴金属材料、および代表的な磁性体材料の誘電率実部 (ϵ_1) および虚部 (ϵ_2) の波長依存性。分光エリプソメーターによる実測値である。



(a)



(b)

図 6.2 (a) 局在プラズモン共鳴を利用した磁気光学空間光変調素子の概念模式図。検光子を透過した直線偏光は CCD アレイにて受光され、検光子で遮られた直線偏光は受光されないことを利用して光学信号を制御する。(b) 磁場 H により、磁気光学信号を制御可能であることを示す模式図。

6.3 トップダウン法の外部研究動向

トップダウン法を用いた微細化、および大量生産という観点からは LSI などの半導体プロセスが最も進んでいると言える。また、1 TB 超級の高密度磁気記録媒体では、ナノパターンメディア[2]の開発において記録マークを細分化させる技術が進展している。例えば、東芝では、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートで構成されるブロックコポリマーの自己組織配列体をマスクとして磁性体の加工を行い、磁性体ドット配列によるナノパターンメディアの開発を行っている[3-5]。他に、局在プラズモン共鳴を利用したバイオセンサ[6]、屈折率センサ応用[7]に関する報告例もある。

光学素子分野では、半導体プロセスと比較すると微細化技術の進展は遅い。その中で、二次元、三次元フォトニック結晶をはじめとして、厳密な周期構造を要する用途において、構造体の位置や大きさの精度が重要となることから微細化技術が進展している分野もある。

6.3.1 トップダウン法による光学素子の外部研究動向

光学素子の原理確認など先端技術という観点では、トップダウン法により光デバイス作製を行う研究機関がいくつか挙げられる。

京都大学の野田研究室では、2000 年に三次元フォトニック結晶中に、周期の乱れ箇所に対応する結晶欠陥を利用した光閉じ込めを初めて実証した[8]。また、トップダウン法により作製された二次元、三次元フォトニック結晶により、光制御やフォトニック結晶レーザなど多くの研究がされている。空気孔が周期配列する構造にて、一部の空気孔の位置をわずかにずらして調整することにより、高い光閉じ込め強度 ($Q>200$ 万) を実現している。用いる材料は Si をはじめとして、半導体材料が中心である。周期、構造体のサイズは可視光波長の半分程度である。三次元フォトニック結晶は構造体を顕微鏡で見ながら組み立てるため作製時間の課題があったが、近年斜め方向からの数回のエッチング技術により簡易に作製する方法を開発したという発表が行われた[9]。

横浜国立大学の馬場研究室では、二次元フォトニック結晶による光 LSI チップ、高効率発光素子のほか、スーパーレンズ[10]、スローライトなど、特異な光現象に着目した研究開発が行われている。

東京大学の五神研究室では、波長より小さなスケールの人工構造を用いた光制御を研究している。鏡映対称性を有しない L 型の単位構造から成る二次元キラルナノ格子を、電子線リソグラフィを用いて作製し、ゼロ次透過光において 10^4 deg/mm にも達する巨大な旋光性を可視光域において観測した[11-13]。この巨大旋光性は、基板の効果による構造両界面における電場の振れの効果（非局所的相互作用）が表面プラズモン共鳴によって増大されたことによるものであることを明らかにした。

大阪大学の河田研究室では、二光子吸収法を用いて紫外線で固化するアクリル系樹脂からなる複雑な三次元構造を作製する技術を開発している[14,15]。コンピュータに入力された輪郭のデータに合わせて、100 fs という極短時間の近赤外線レーザ光を、焦点を少しずつ

ずらしながら照射することで輪郭を固めていく。最後に固化していない樹脂を洗い流すことによって、三次元構造体が形成される。二光子吸収法では極めて強い光を当てると 2 つの光子が物質に同時に吸収されるようになる。このとき、赤外線の光子 2 個分のエネルギーは、紫外線の光子 1 個分のエネルギーレベルに達し、樹脂を固めることが可能となる。他に、ナノロッドを用いたサブ波長イメージングシステムの提案[16]や、スプリットリングの配列体の試作も試みている[17-19]。

理化学研究所の田中メタマテリアル研究室では、レーザを用いて微小な構造を作製する技術を応用した。透明な材料の中に Au や Ag のイオンを混ぜ、紫外線を吸収すると還元されて金属化する性質を利用する。近赤外線レーザ（波長 800 nm）を集光してその材料に照射すると、焦点箇所だけで金属化が生じ、レーザの焦点を少しずつずらしていくことにより金属からなる三次元構造物を形成した。この作製方法も 2 個の赤外線光子の同時吸収による二光子吸収の原理を用いており、二光子還元法と呼ばれている[20,21]。金属をナノスケールで作製できるこの技術は、局在プラズモン共鳴を生じる構造を形成する技術や、メタマテリアルを形成する技術として更なる研究開発が行われている。

東北大学の川上彰二郎教授らは、オートクローニング法を開発し[22]、現在、(株)フォトリソグラフィにてチップや応用システムが販売されている。オートクローニング法の原理としては、凹凸パターンを形成した石英や Si 基板に 2 種材料の交互成膜とエッチングを繰り返すことで最終的に三角波形状を形成し、2 種材料からなる多層膜による周期構造とする。フォトリソグラフィを形成する材料は、Si、SiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅などの誘電体である。用途は、偏光子、波長板などの光学素子のほか、パターン化したフォトリソグラフィ素子をエリプソメーター[23]や、共焦点顕微鏡におけるピンホール機能に応用している。

6.3.2 トップダウン法による磁気光学素子の外部研究動向

磁気光学素子では、近年薄膜にて磁性体材料と貴金属材料を組み合わせる表面プラズモン共鳴により磁気光学効果の増強を図る研究[24-26]や、フォトリソグラフィ結晶などの微細周期構造により磁気光学効果を制御する研究が着目されている[27-29]。また、磁性体材料と貴金属材料を組み合わせ、局在プラズモン共鳴による磁気光学効果増強に着目した研究も行われている[30-32]。

豊橋技術科学大学の井上研究室と FDK からは、磁気光学効果を利用して二次元のピクセルごとに偏光を制御した SLM を開発した。三次元ディスプレイやホログラムメモリへの利用が期待される。磁性体に対して、フォトリソグラフィバンドギャップでの欠陥層としての利用による増強効果や、局在プラズモン共鳴により磁気光学効果を増強させた[28,29,32]。

NHK 放送技術研究所の青島氏は、画素サイズを 1 μm 以下とし、数十 ns 程度の高速度駆動の SLM を作製した[33,34]。変調の原理としては、スピン注入磁化反転を利用し、スイッチングの構造はスピバルブ多層膜である。スピバルブ多層膜の上下に電極を配置し、電流を流す方向で磁化自由層の磁化反転を操作することで入射した直線偏光の偏光面を回

転させる。SLM の画素サイズは $0.5 \mu\text{m}$ も可能であり、三次元立体映像に用いる表示デバイスとしての開発を進めている。

6.4 ナノドット配列体の作製と光学・磁気光学特性

6.4.1 ナノドット配列体の試料構成

局在プラズモン共鳴の効果を調べるための試料構成として、3 種類用意した。図 6.3 に、試料構成の概略図を示す。いずれもガラス基板を用い、構造体との密着性を強めるために下地層として Ti (2 nm) を用いた。まず、貴金属材料のみからの局在プラズモン共鳴が生じる構成としては、Au (40 nm) とした (図 (a))。また、磁性体材料のみからの構成としては、Pt (1 nm) / [(Co 0.5 nm / Pt 1 nm) 7 層] / Pt 3 nm とした (図 (b))。Co/Pt 多層膜は界面異方性による垂直磁化膜である[35,36]。Pt や Co などの単体では磁性体としての機能は持たないが、多層膜とすることで機能をもつことから人工格子構造と呼ばれる。貴金属・磁性体積層の構成は、Au (20nm) / [(Co 0.5 nm / Pt 1 nm) 7 層] / Au 20 nm とした (図 (c)、(d))。これらの試料構成を以下、各々、Au、(Co/Pt)、Au / (Co/Pt) / Au と略す。各ドットの周囲媒質として、電子線用レジスト(東京応化工業製、TGMR-FN103PF)を用いた。ドット周期は、試料構成によらず直交する各方向に 250 nm で一定とした。ドットサイズを 50~150 nm で変化させ、分光透過率および磁気光学効果のサイズ依存性を調べた。パターン領域は各条件にて約 $150 \mu\text{m}$ 角とした。電子線描画装置においては照射面積が小さく、作製時間を要する。そのような理由から、様々なサイズ依存性を調べるために一描画条件の描画領域は数百 μm 角にした。微小領域であるため、第 3 章にて示した顕微分光、顕微型ファラデー効果測定装置を用いて評価した。

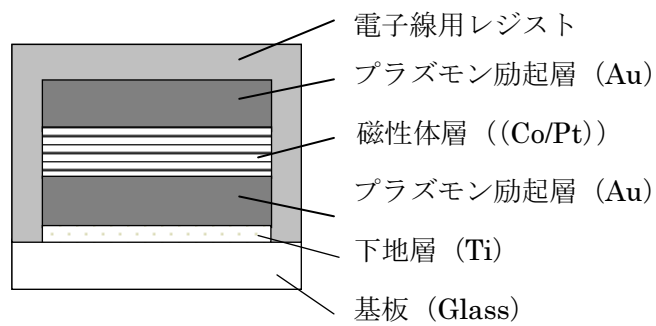
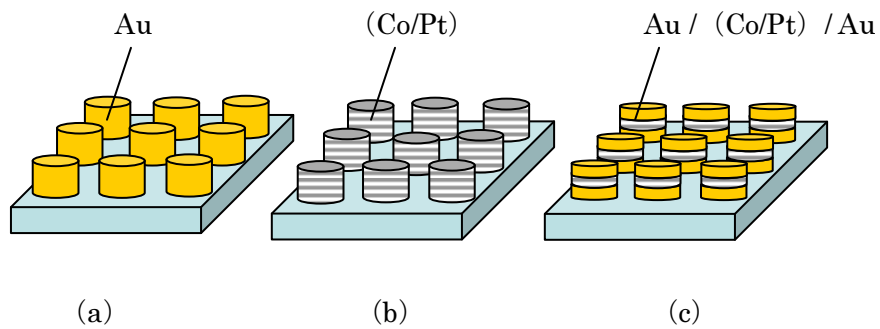


図 6.3 (a) ~ (c) ナノドット配列体試料の構成を示す斜視模式図。(a) Au、(b) (Co/Pt) 、
(c) Au / (Co/Pt) / Au の試料構成である。(d) Au / (Co/Pt) / Au の構成における詳細に
材料を示した断面模式図。

6.4.2 ナノドット配列体の試料作製方法

図 6.4 をもとに試料作製の工程を説明する。まず、洗浄を施したガラス基板（松浪ガラス製、12 mm×12 mm×0.55 mm t）上に、スパッタリング装置（キヤノンアネルバ製、C3010）を用いて成膜を行った（図（a））。その後、前述の電子線用ネガ型レジストを、厚み 100～150 nm にて表面にスピン塗布した（図（b））。プリベーク条件は 110 °C、90 秒とした。電子線露光装置（日本電子製、JBX-5000LS）による描画を行い（図（c））、電子線の加速電圧は 50 kV とし、電流密度は 8.5 pA とした。その後、ポストベークは 130 °C、30 秒にて行った。電子線描画終了後、アルカリ現像液を用いてネガ型パターンを形成した（図（d））。その後、Ar イオンミリング（エリオニクス製、小型 ESR イオンシャワー装置、EIS-200ER）により、金属膜にレジストパターン形状を転写した（図（e））。最後に、電子線用レジストを試料表面にスピン塗布し、ドット周囲の媒質が電子線用レジストとなるようにした（図（f））。

ここで、Ar イオンミリングの工程における課題について説明する。Ar は非反応性気体であるため、Ar イオンビームが試料面に対して垂直入射となるようにエッチングを行うと、物理的にエッチングされた成分がレジストパターンの側壁に再付着するという課題がある。そのため、試料を固定しているステージを一定速度で回転させるとともに、Ar イオンビームを試料面に対して斜めから入射する手法を選択した。また、この際に Ar イオンビームの入射角度が大きすぎるとレジストパターン形状通りに垂直に削れずにレジストパターン近傍にミリングされない箇所が残るシャドー効果が生じてしまう。本論文では、実際のレジスト高さ（約 100～150 nm）に対して、再付着を最小限にする条件として入射角度 10 ° を求め、加工を行った。電子線用レジストの高さ、およびパターンの周期によって再付着の仕方が異なるため、ミリング条件の最適化や、入射角度を大きくした状態でのミリング工程を後に加えて再付着成分を除去することによって再付着成分の影響を最小限にする加工条件出しが必要となる。

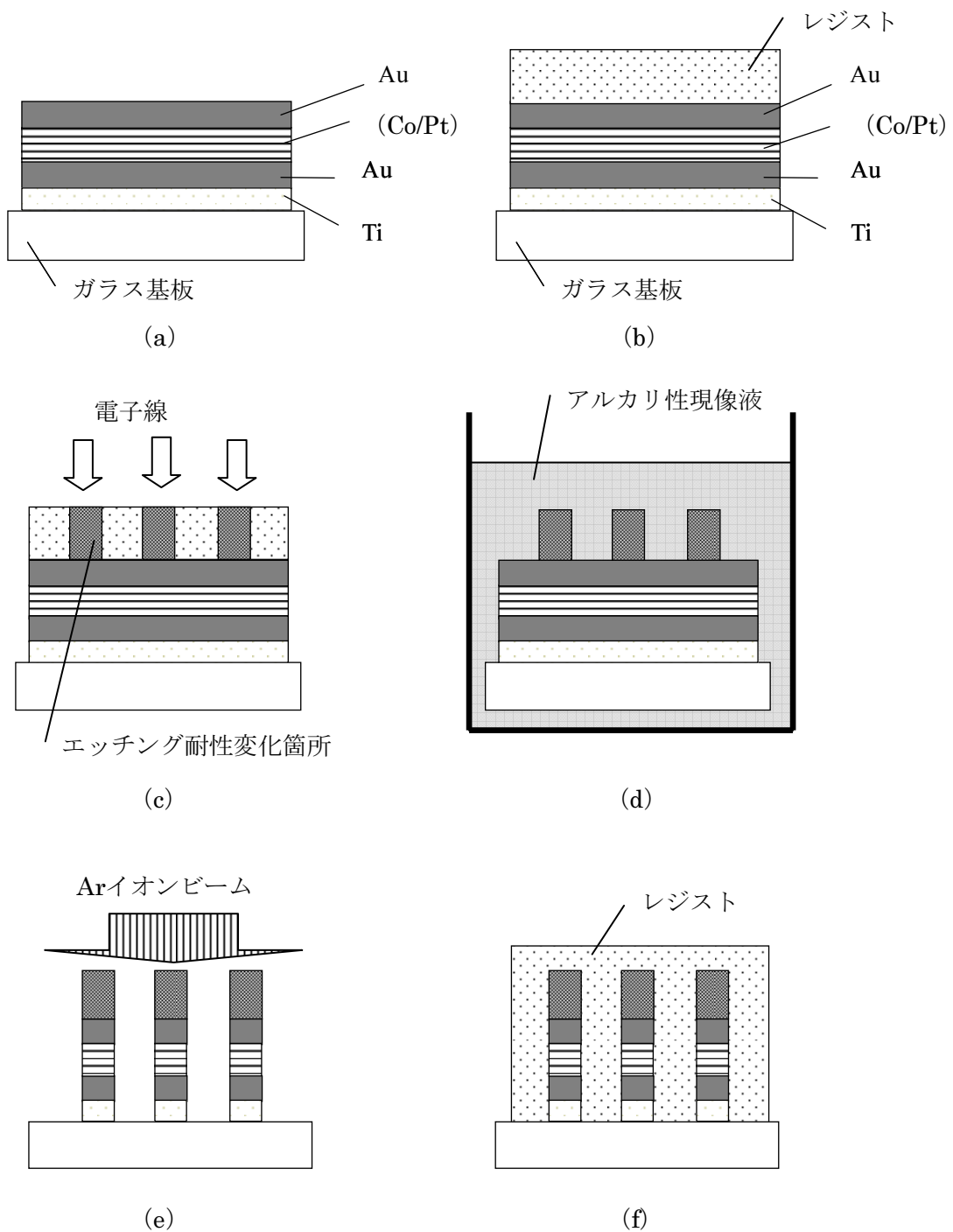


図 6.4 ナノドット配列体のプロセスを示す断面模式図、(a) ガラス表面へのスパッタリング成膜、(b) スピン塗布法により電子線用レジストを塗布、(c) 電子線照射、(d) アルカリ現像液による電子線用レジストのパターニング、(e) Ar イオンミリングによるエッチング、(f) 電子線用レジストによる被膜形成。

6.4.3 レジストパターンを試料観察

電子線用レジストパターンの作製時に SEM を用いてドット形状観察を行った。最終的なドット形状では基板がガラス基板であり絶縁性であることから帯電により SEM 観察は困難である。そのため、レジストパターンの観察結果にて代用した。イオンミリング後のパターンについては、導電性の下地層を用いた場合に、同様の Ar イオンミリング条件にて加工を行い、電子線用レジストパターンの直径とイオンミリング後のパターン直径がほぼ変化しないことを確認した。

3つのドットサイズにおける電子線用レジストパターンの表面 SEM 像を図 6.5 に示す。試料構成は、Au / (Co/Pt) / Au である。得られた電子線用レジストパターンの平均直径は各々、53 nm、84 nm、116 nm である。

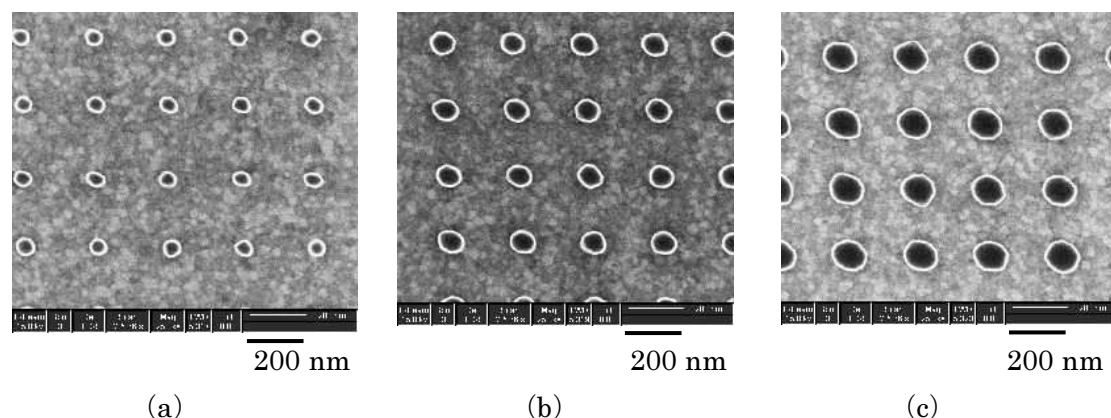


図 6.5 パターン化された電子線用レジストのドットパターンの表面 SEM 写真、(a) 直径 53 nm、(b) 直径 84 nm、(c) 直径 116 nm。

6.4.4 ナノドット配列体の分光透過率

ナノドット配列体の構成・サイズと局在プラズモン共鳴との関係を調べるため、3種類の試料構成に対するナノドット配列体の分光透過率のドットサイズ依存性を調べた。図 6.6 に、Au ナノドット配列体の透過率を示す。図 6.7 に、(Co/Pt) ナノドット配列体の透過率を示す。図 6.8 に、Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体の透過率を示す。

各構成での比較のために同程度の直径として約 80 nm (79~84 nm) を選定し、それらの分光透過率を図 6.9 に示す。分光透過率より得られた光学特性を表 6.1 に示す。

図 6.6 より Au ナノドット配列体では、波長約 600~750 nm 付近に深いディップが見られる。これは Au ナノドットの局在プラズモン共鳴による電場増強効果によって共鳴波長領域内にて光吸収が強まり、その結果として透過率にディップが生じたためであると考えられる。一方、図 6.7 より (Co/Pt) ナノドット配列体では波長 500 nm 以上では透過率は緩やかな増加であり、ディップは見られない。このことより、少なくとも測定波長域内では局在プラズモン共鳴は生じていないことがわかる。また、図 6.8 より Au / (Co/Pt) / Au の構成におけるナノドット配列体では波長約 600~750 nm 付近にディップが見られる。この結果より、Au ナノドット配列体のみならず、Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体においても局在プラズモン共鳴は生じていると判断できる。一般的に、ディップの深さや幅の狭さによって、局在プラズモン共鳴は評価される。ディップの深さを判断する際に、透過率ベースラインに対して、ディップ波長、すなわち透過率最小値がどのような値をとるかが判断基準となる。今回は、透過率ベースラインとして、Au の構成にて低波長側のディップの肩となる波長 500 nm の透過率とした。また、透過率ディップがブロードであることからガウス関数近似することによってディップの半値全幅 (FWHM) を求めた。表 6.1 にて、Au / (Co/Pt) / Au の構成 (試料 (c)) では、Au の構成 (試料 (a)) と比較して、透過率ベースラインが低く、透過率最小値としても値が大きいため、FWHM の値もより大きくなっているが、局在プラズモン共鳴は失われておらず、電場増強効果が期待される。

図 6.10 に、プラズモン共鳴波長のドットサイズ依存性を示す。Au の構成、および Au / (Co/Pt) / Au の構成においてドットサイズに比例して、プラズモン共鳴波長は長波長側にシフトすることがわかる。ドットのサイズ効果と、金属の位相シフトが影響していると推測される。また、Au / (Co/Pt) / Au の構成では Au の構成と比較してプラズモン共鳴波長が多少長波長側にシフトしている。

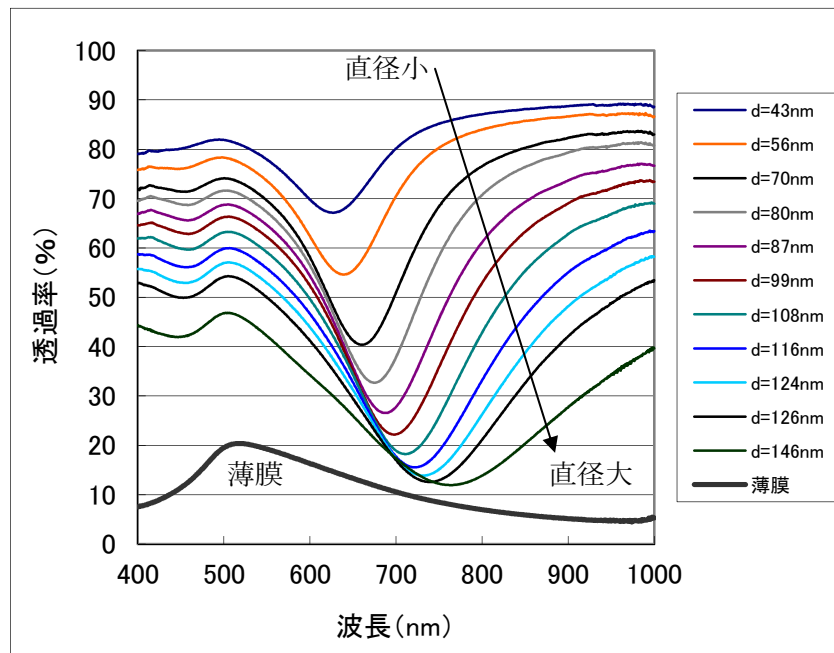


図 6.6 Au ナノドット配列体における様々なドットサイズでの分光透過率。

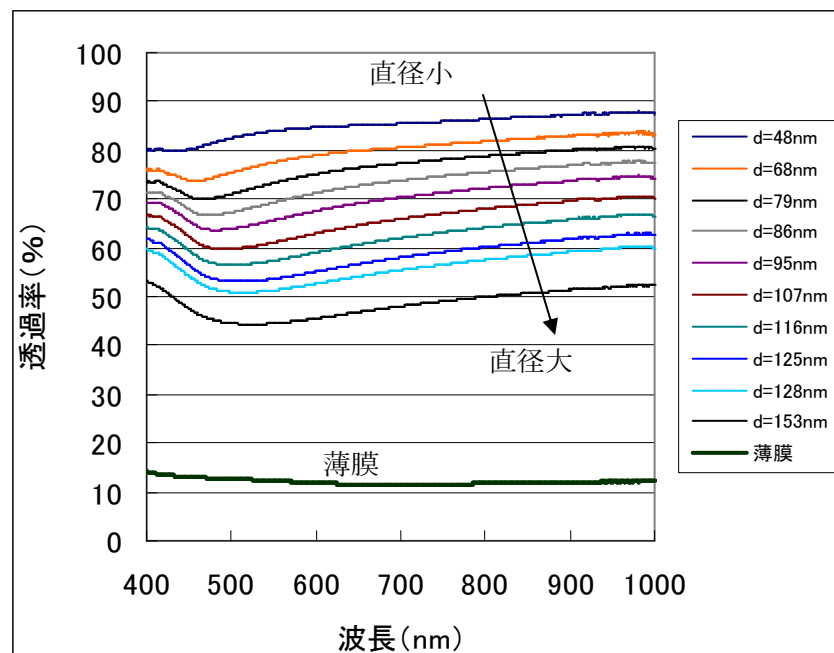


図 6.7 (Co/Pt) ナノドット配列体における様々なドットサイズでの分光透過率。

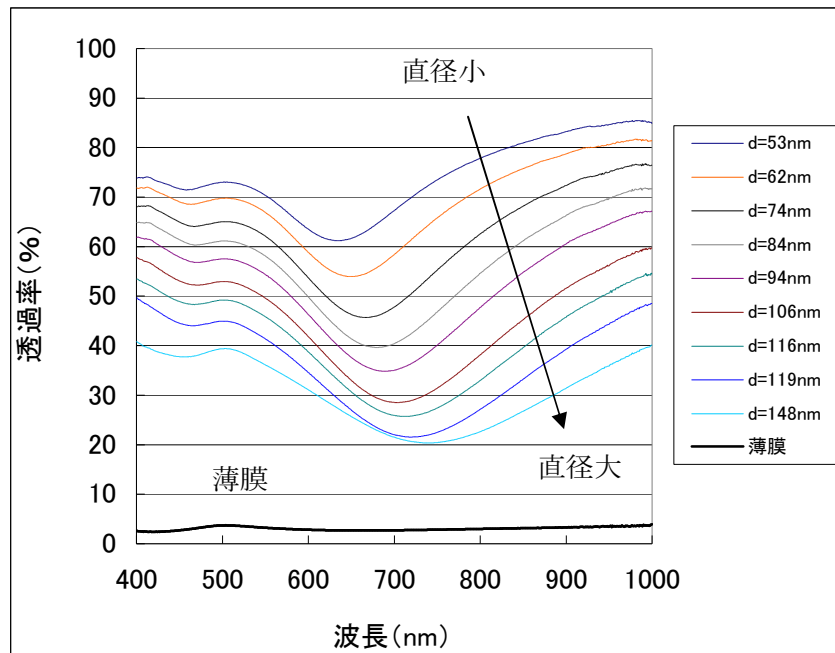


図 6.8 Au/(Co/Pt)/Au ナノドット配列体における様々なドットサイズでの分光透過率。

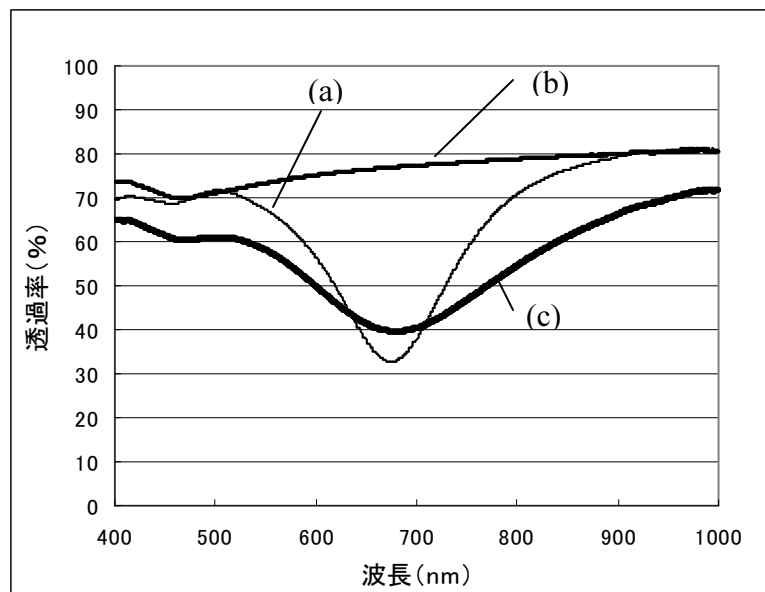


図 6.9 同程度の直径をもつ、3 種類の構成のナノドット配列体における分光透過率。(a) $d=80\text{ nm}$ である Au の配列体、(b) $d=79\text{ nm}$ である (Co/Pt) の配列体、(c) $d=84\text{ nm}$ である Au/(Co/Pt)/Au の配列体。

表 6.1 ナノドット配列体のドット直径と光学特性。

(a)

試料構成	ドット直径 (nm)	ディップ波長 (nm)	ディップ透過率 (%)
Au	80	675	32.7
(Co/Pt)	79	ディップ無し	ディップ無し
Au / (Co/Pt) / Au	84	679	39.6

(b)

試料構成	FWHM (nm)	波長 500 nm における透過率 (%)
Au	68	71.6
(Co/Pt)	ディップ無し	71.1
Au / (Co/Pt) / Au	99	61.1

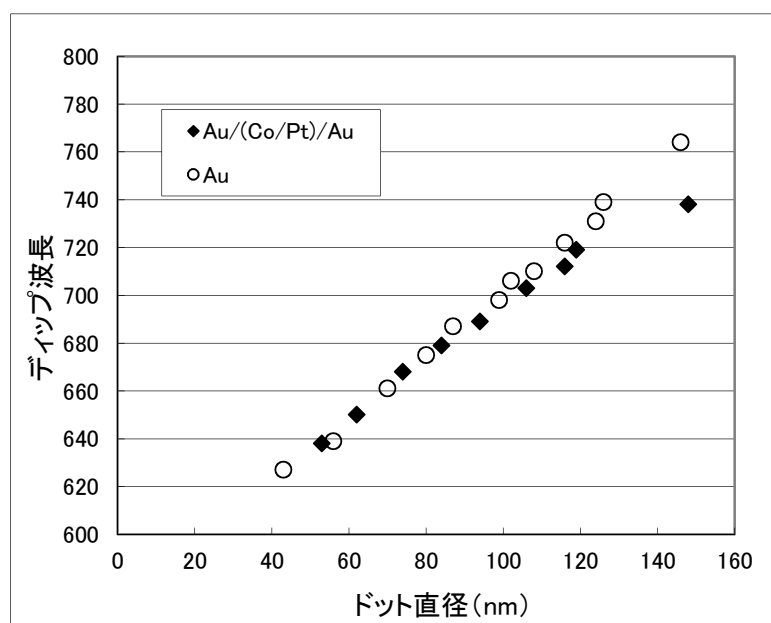


図 6.10 Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体と Au ナノドット配列体における透過率ディップ波長のドット直径依存性。

6.4.5 薄膜とナノドット配列体の磁気光学効果

ナノドット配列体の磁気光学特性の特徴を調べるために、薄膜試料の磁気光学曲線との比較を行った。測定装置は、3.4 節にて示した微小領域測定用顕微鏡型ファラデー効果測定装置を用いた。

参考データとして、ガラス基板のみの磁気光学特性を図 6.11 に示す。縦軸は電圧信号を磁気光学信号として換算した。ファラデー回転角は、磁場比例する。一方、楕円率は引加磁場によらずほぼ 0 である。

Au / (Co/Pt) / Au の試料構成において得られたファラデー回転角曲線を図 6.12 に示す。薄膜の場合 (a) とドット配列体の場合 (b) を示し、測定に用いたレーザ波長は 690 nm である。磁界の増加に伴い、(a) にて急峻に磁気光学信号が変化している。また、保磁力は約 0.9 kOe である。一方、(b) では、磁気光学信号は印加磁界に対してなだらかに変化した後飽和磁界に達している。また、保磁力が約 5.5 kOe であり、薄膜の場合と比較して増加していることから、パターン化により構造体同士が互いに隔てられていると判断できる。さらに、(b) ではドット配列体からの角型の信号に、ガラス基板からの磁場比例の線形成分が重畳している。ドット配列体においては、表面を占めるドット配列体と比較してガラス基板を透過する光成分も多いためと考えられる。ガラス基板によるファラデー回転角は磁場に対して線形な成分であり、磁性体による信号に重畳する。

図 6.13 に、Au / (Co/Pt) / Au の構成におけるファラデー楕円率曲線を示す。磁気光学信号の変化の振舞いは、薄膜とドット配列体にて、回転角曲線の場合と同様である。違いは、ガラス基板による信号への影響である。磁場が 10 kOe までの範囲におけるガラス基板の楕円率は波長 690 nm にてほぼ 0 であるため、得られた楕円率信号は、ほぼ薄膜およびドット配列体からの信号と考えられる。また、楕円率信号と回転角信号との大きな違いは、パターン化することにより楕円率の符号が変化することである。これはドット配列体と薄膜にて楕円率を生じるメカニズムが異なることを示唆する。すなわち、薄膜の場合には材料そのものの特性が磁気光学信号に大きく影響するのに対し、ナノドット構造体においては構造が楕円率に大きく影響すると思われる。

表 6.2 に、(Co/Pt) からなるナノドット配列体、Au / (Co/Pt) / Au からなるナノドット配列体、および薄膜の磁気光学特性を示す。ほぼ同サイズにて比較を行った。この結果からも薄膜とドット配列体にて特性が大きく異なることがわかる。

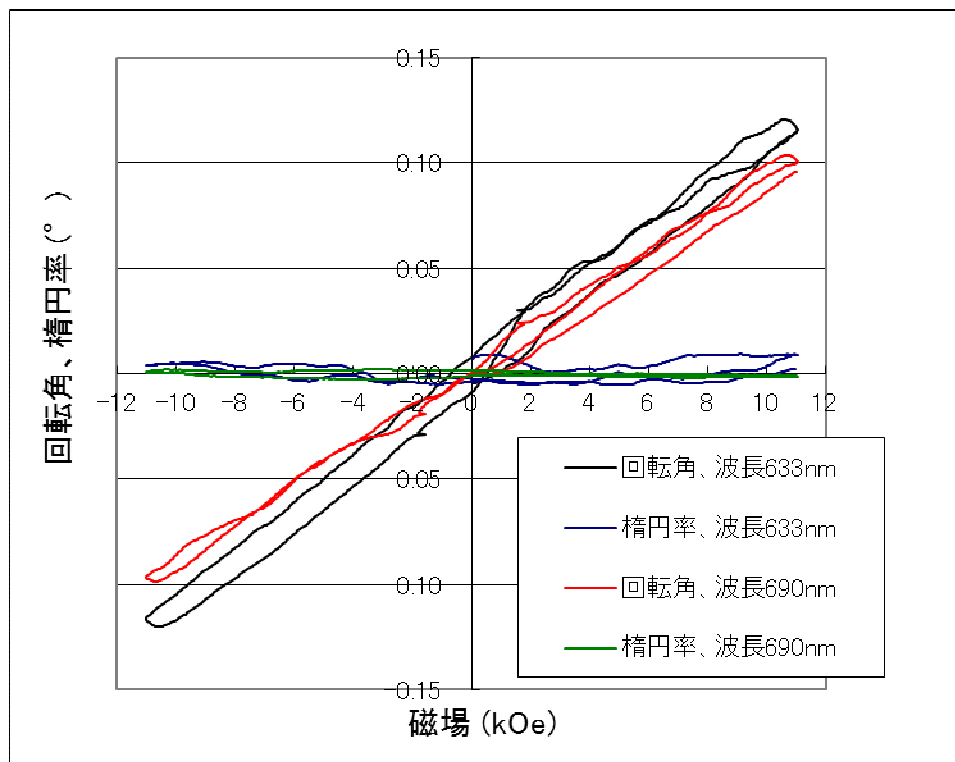


図 6.11 波長 633 nm、および 690 nm におけるガラス基板のファラデー回転角、楕円率。

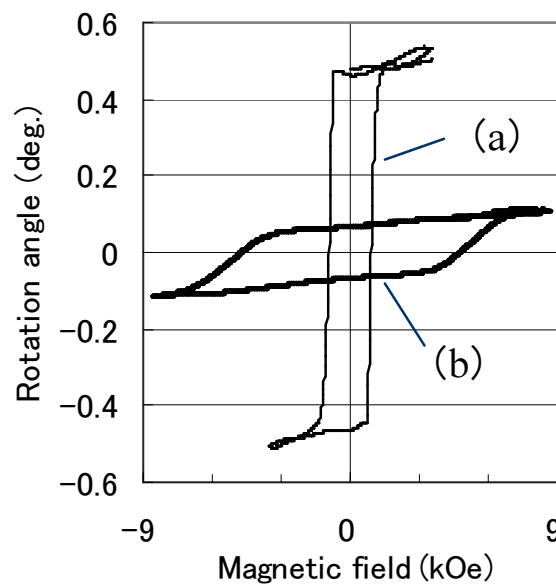


図 6.12 波長 690 nm における、回転角を示すヒステリシス曲線。(a) Au / (Co/Pt) / Au 薄膜、(b) 直径 84 nm の Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体。

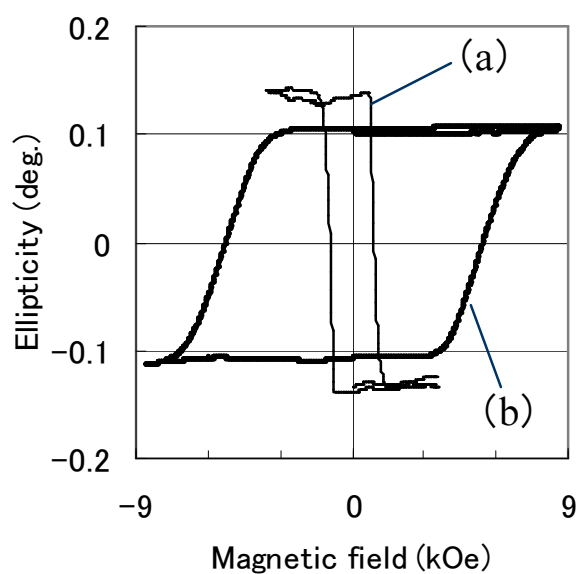


図 6.13 波長 690 nm における、楕円率を示すヒステリシス曲線。(a) Au / (Co/Pt) / Au 薄膜、(b) 直径 84 nm の Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体。

表 6.2 ナノドット配列体と薄膜の磁気光学特性。(a) 波長 633 nm、(b) 波長 690 nm。

(a)

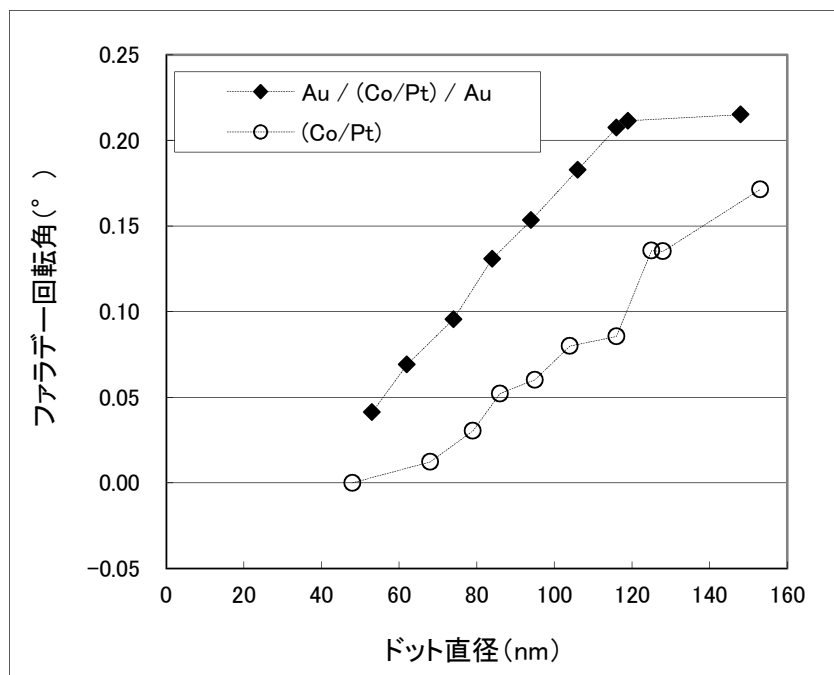
試料構成	回転角 (°)	楕円率 (°)
(Co/Pt) ナノドット	0.03	0.02
Au / (Co/Pt) / Au ナノドット	0.13	0.03
(Co/Pt) 薄膜	0.30	-0.28
Au / (Co/Pt) / Au 薄膜	0.42	-0.12

(b)

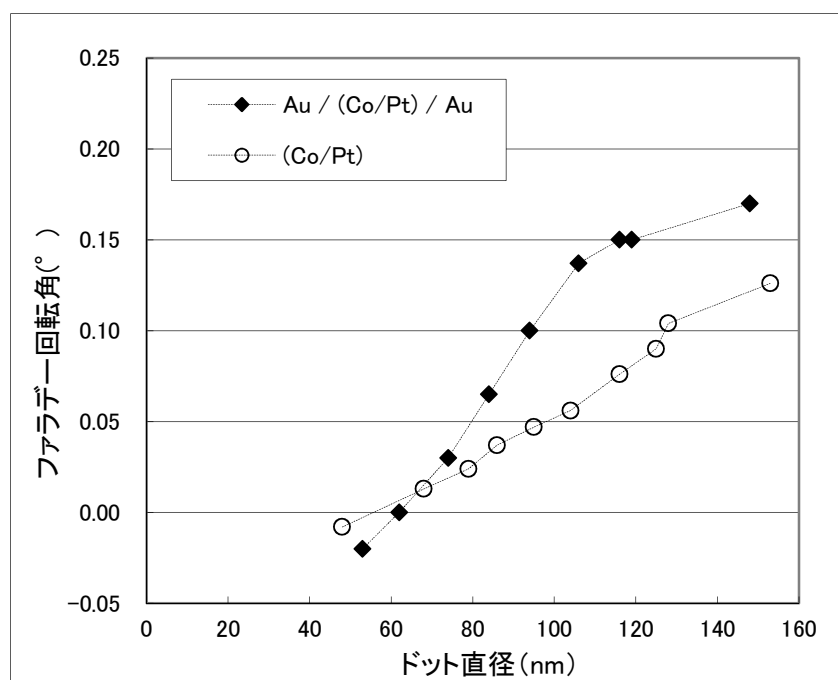
試料構成	回転角 (°)	楕円率 (°)
(Co/Pt) ナノドット	0.02	0.01
Au / (Co/Pt) / Au ナノドット	0.07	0.11
(Co/Pt) 薄膜	0.30	-0.30
Au / (Co/Pt) / Au 薄膜	0.46	-0.14

6.4.6 ファラデー効果のドットサイズ依存性

図 6.14、および図 6.15 に、ファラデー回転角、ファラデー楕円率のドットサイズ依存性を示す。(Co/Pt) の試料構成と比較して、Au / (Co/Pt) / Au の構成にてファラデー楕円率が増加している。特に、図 6.15 より、直径 84 nm の Au / (Co/Pt) / Au の構成では、波長 690 nm が局在プラズモン共鳴波長とほぼ一致する。すなわち、局在プラズモン共鳴にてファラデー楕円率が増加することを示す実証的な実験結果であると言える。



(a)



(b)

図 6.14 Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体、および (Co/Pt) ナノドット配列体のファラデー回転角のドットサイズ依存性。(a) 波長 633 nm での測定、(b) 波長 690 nm での測定。

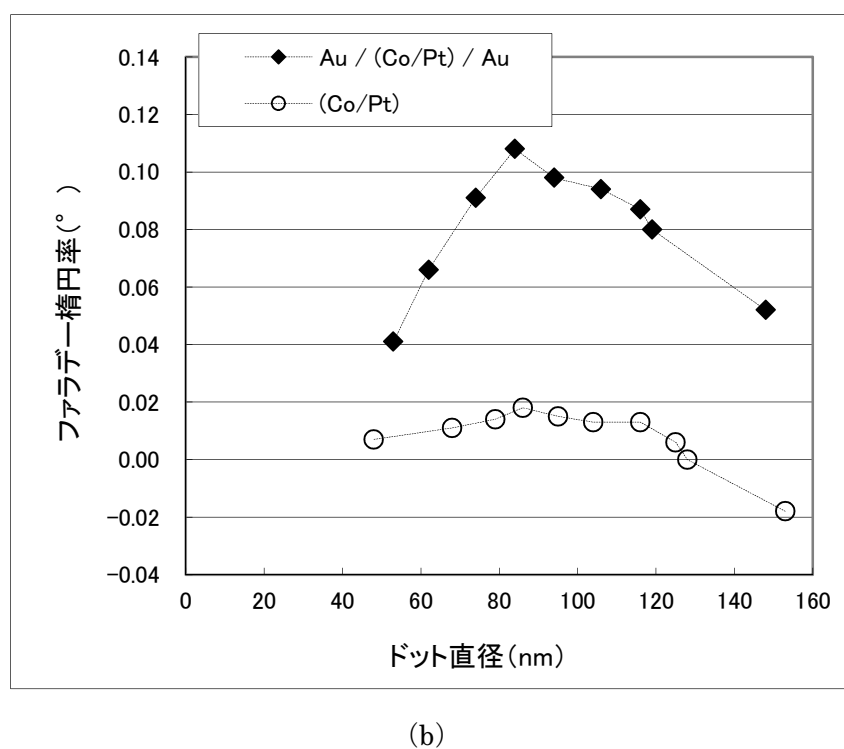
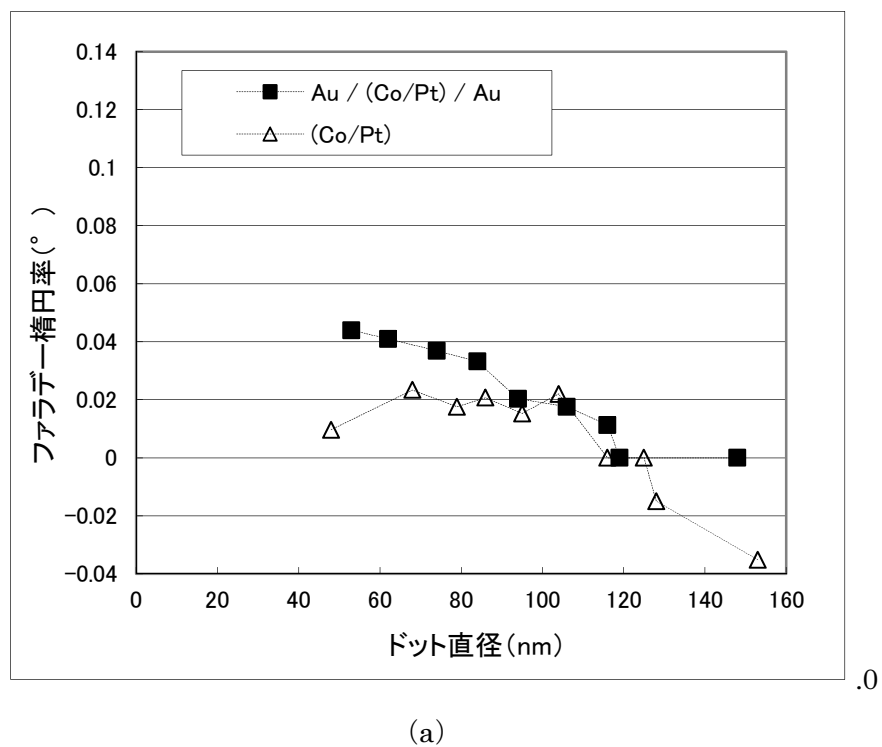


図 6.15 Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体、および (Co/Pt) ナノドット配列体のファラデー楕円率のドットサイズ依存性。(a) 波長 633 nm での測定、(b) 波長 690 nm での測定。

6.4.7 平均場近似による透過率の考察

有効屈折率を用いた平均場近似によって透過率、および磁気光学特性の実験値の妥当性を確認できる。図 6.16 (a) に、Au、(Co/Pt)、Au / (Co/Pt) / Au からなるナノドット配列体の分光透過率を示す。図 6.16 (b) に、ナノドット配列体を平均場近似により有効屈折率 n_{eff} と有効厚み t_{eff} をもつスラブとして近似した断面模式図を示す。(1) ~ (5) の各層にて、材料と屈折率は、(1) 空気、有効屈折率 1.0、(2) 電子線用レジスト、有効屈折率 1.5、(3) ナノドット配列体と電子線用レジストからなるスラブ層、有効屈折率 n_{eff} 、(4) ガラス基板、有効屈折率 1.5、(5) 空気、有効屈折率 1.0 である。ナノドットの配列体を含む層 (3) では光散乱の影響が大きく、各層での多重反射の影響は小さいとして無視すると、(1) ~ (5) を透過した光の透過率 T は各層の透過率 t_{12} 、 t_{23} 、 t_{34} 、 t_{45} を用いて以下の式で表される。

$$T = t^2, \quad t = t_{12} t_{23} t_{34} t_{45} \exp(i \delta_3) \quad (6.1)$$

ここで、以下の関係がある。

$$t_{ij} = 2 n_i / (n_i + n_j) \quad (6.2)$$

$$\delta_3 = 2 \pi n_{\text{eff}} t_{\text{eff}} / \lambda \quad (6.3)$$

$$n_{\text{eff}}^2 = \epsilon_{\text{eff}} \quad (6.4)$$

さらに、スラブ層 (3) の体積分率を f 、偏光解消度を N として、以下の関係がある。

$$\epsilon_{\text{eff}} = (1 - g) \epsilon_d + g \epsilon_{\text{Au}} \quad (6.5)$$

$$g = f / A \quad (6.6)$$

$$A = 1 + (1 - f) N (\pi \epsilon_{\text{Au}} - \epsilon_d) / \epsilon_d \quad (6.7)$$

例として、Au ナノドット配列体の直径 $d = 108 \text{ nm}$ 、ピッチ $h = 250 \text{ nm}$ の分光透過率の計算結果は図 (a) 中の実線に示す結果となり、実験値とほぼ一致することを確認した[37]。

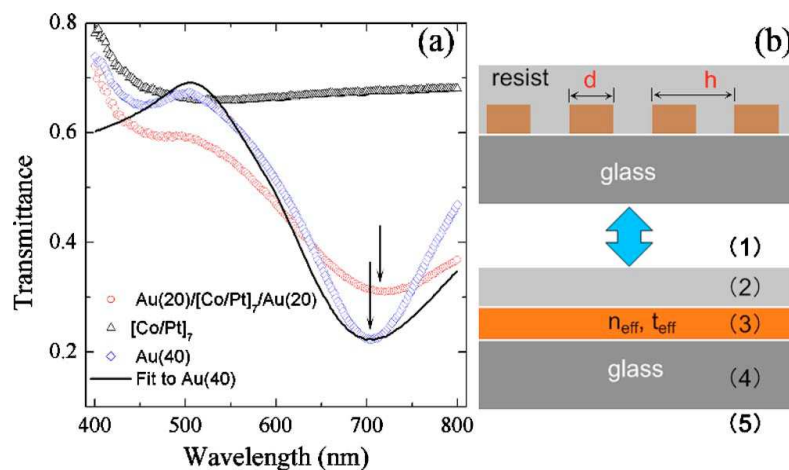


図 6.16 (a) Au、(Co/Pt)、Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体の分光透過率。実線は Au ナノドット配列体に対する計算結果を示す。(b) ナノドット配列体が平均場近似において有効屈折率 n_{eff} と有効厚み t_{eff} をもつスラブと近似した断面模式図。

6.4.8 平均場近似によるファラデー効果の考察

平均場近似をもとにファラデー効果の計算を行った。ナノドット配列体を含むスラブの有効誘電率テンソルの対角成分と非対角成分は以下の式で与えられる。

$$\varepsilon_{xx}^{\text{eff}} = (1 - g_2) \varepsilon_{d2} + g_2 \varepsilon_{xx}^{\text{san}} \quad (6.8)$$

$$\varepsilon_{xy}^{\text{eff}} = h_2 \varepsilon_{xy}^{\text{san}} \quad (6.9)$$

ここで、以下の関係がある。

$$g_2 = f_2 / A_2 \quad (6.10)$$

$$h_2 = f_2 A_2^2 \quad (6.11)$$

$$A_2 = 1 + (1 - f_2) N_2 (\varepsilon_{xx}^{\text{san}} - \varepsilon_{d2}) / \varepsilon_{d2} \quad (6.12)$$

f_2 はスラブの体積分率であり、 ε_{d2} は電子線用レジストの誘電率である。

また、ファラデー効果における回転角 θ_F と楕円率 η_F の間には以下の関係がある。

$$\theta_F - i \eta_F = i \pi t_{\text{eff}2} \varepsilon_{xy}^{\text{eff}} / (\lambda n_{\text{eff}2}) \quad (6.13)$$

N_2 と ε_{d2} をパラメーターとして計算した結果、図 6.17 に示すように実験値と計算値がほぼ一致した[37]。

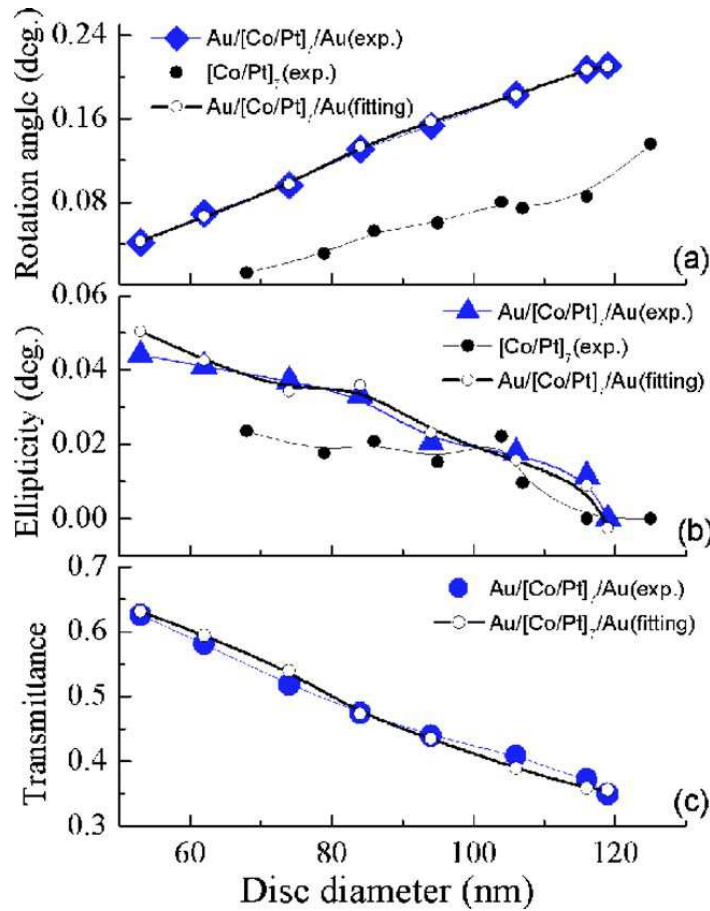


図 6.17 ナノドット配列体のファラデー効果と透過率の実験値、および計算値。(a) ファラデー回転角、(b) ファラデー楕円率、(c) 透過率。

6.4.9 ナノドット配列体の作製精度の評価

ナノドット配列体の作製精度の指標となるのはドット直径と周期である。現状のプロセスにて作製可能な範囲を調べ、さらにそれらが実際に測定結果にどの程度影響するかを調べた。

電子線描画を用いて作製したレジストパターンの SEM 写真の例を図 6.18 に示す。レジストの厚さは約 150 nm であり、周期 160 nm、ドット径 56 nm である。現状、我々が用いているプロセスでは、ドット径約 50 nm 程度まで比較的均一に作製可能であるが、より小さい直径になると形状の均一性が悪くなるとともに、現像の際にレジストパターンが基板から剥離する不具合が生じることが明らかになった。今回のプロセスを用いて作製される円盤状のドットは、電子線の走査方向が長軸となる楕円形状を呈する傾向にある。この真円からの誤差を、長短軸の長さの差分をドット径で規格化した数値で表すと 15 %程度であった。このようなマスクパターンの不完全性は、ミリングプロセス後にさらに増強されて最終的なドット形状の不均一性をもたらすものと考えられる。一方、周期については、レジスト後のミリングプロセスが律速となり、ドット同士の最近接距離が小さい場合にはドット間に残渣が生じ、ドット同士が連結する。検討の結果、周期がドット直径の 2 倍程度であれば残渣をほぼ完全に除去可能であることがわかった。以上の検討より、現状我々の単位構造集合体の作製技術における微小ドット径かつ高密度パターンの下限は、ドット径 50 nm、周期 130 nm 程度であると言える。

次に、ドット加工の確認のためにパターン化試料の透過率を測定し、局在プラズモンの励起波長を評価した。正方格子配列の透過率の基板面内方向角度依存性を調べる際には、顕微分光装置の入射側、および検出側に各々偏光子、検光子を挿入した光学系を準備し、直線偏光を入射して 45°方向の透過率を評価した。詳細には、偏光子と検光子との間の角度が 45°で固定された光学系において、試料を回転させることにより透過率の試料角度依存性を調べた。

図 6.19 に、Au / (Co/Pt) / Au を単位構造とするドット径 56 nm、周期 160 nm のパターン化試料におけるディップ中心波長の試料角度依存性を示す。ディップ中心波長はプラズモン共鳴波長に対応する。試料角度 45°の場合に入射偏光方向（偏光子の透過軸）と正方格子配列の最隣接ドット方向（図 6.18 の SEM 写真の水平方向）とが一致する。試料角度の増加は、入射偏光角度が時計回りに増加することに対応する。完全な円盤状ドットの正方格子状配列体が形成されていると仮定すると、試料角度 0°と 90°における透過率には差異はほぼ生じず、90°周期の曲線が得られるはずである。しかし、本試料では試料角度 0°での 618 nm と、90°での 608 nm の値のように共鳴波長が 10 nm 程度異なった。この結果はパターンニング後のドット形状の楕円化に起因していると考えられる。さらに高精度の加工が必要であると言える。

図 6.20 に、試料角度に対する、配列体のファラデー楕円率を示す。波長 633 nm と 690 nm の測定においていずれも、試料角度 0°、180°の場合に楕円率が大きく、試料角度 90°の

場合に小さいことから、図 6.19 において観測された加工の非対称性が磁気光学信号としても検出されていることがわかる。

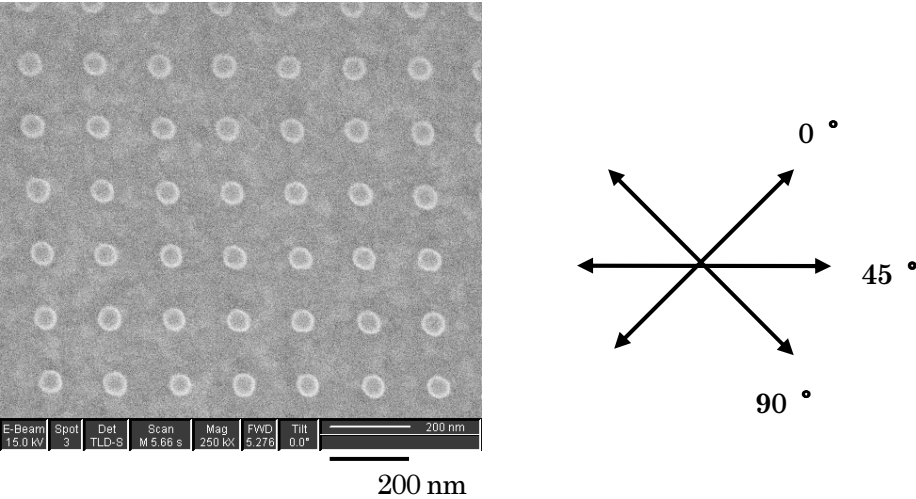


図 6.18 平均直径 56 nm、周期 160 nm であるナノドット配列体の電子線用レジストパターン表面 SEM 写真。右図は、ナノドット配列体のレイアウトに対する入射偏光角度の相対関係を示す。

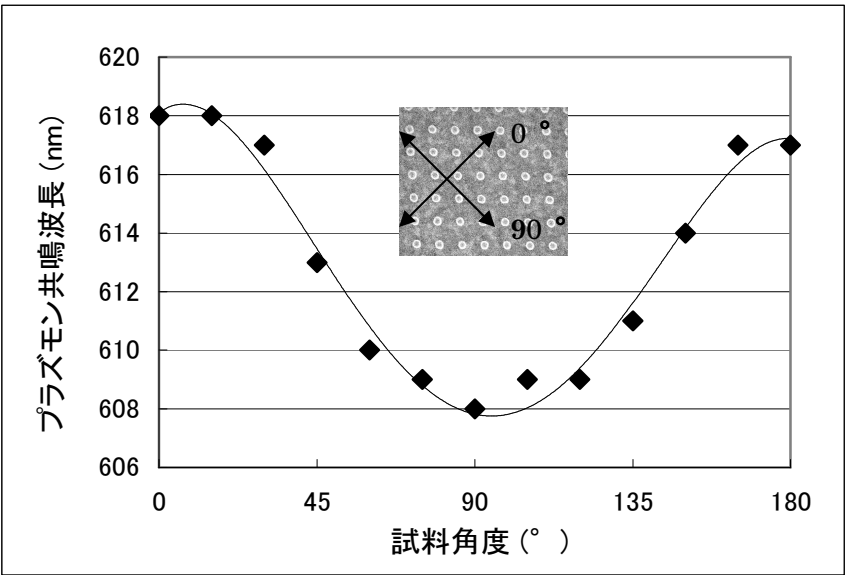


図 6.19 直径 56 nm、周期 160 nm である Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体の局在プラズモン共鳴波長の測定試料角度依存性。挿入図は図 6.18 における電子線用レジストパターンの表面 SEM 写真であり、矢印は入射偏光角を示す。

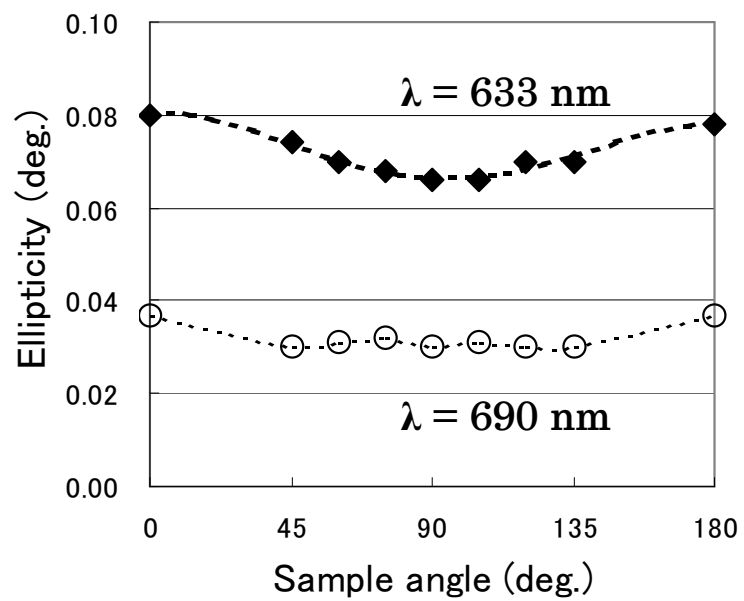


図 6.20 平均直径 56 nm、周期 160 nm である Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体の波長 633 nm、690 nm における楕円率の試料角度依存性。

6.5 ナノロッド配列体の作製と光学・磁気光学特性

6.5.1 ナノロッド配列体の試料構成

図 6.21 に、作製した試料の模式図を示す。構成材料は $\text{Au} / (\text{Co/Pt}) / \text{Au}$ である。また、作製プロセスは、電子線描画における描画パターンを除いて図 6.4 に示す工程と同様である。試料 1 では周期 250 nm、短軸長さ 73 nm、長軸長さ 156 nm とした。試料 2 では周期 250 nm、短軸長さ 65 nm、長軸長さ 96 nm とした。

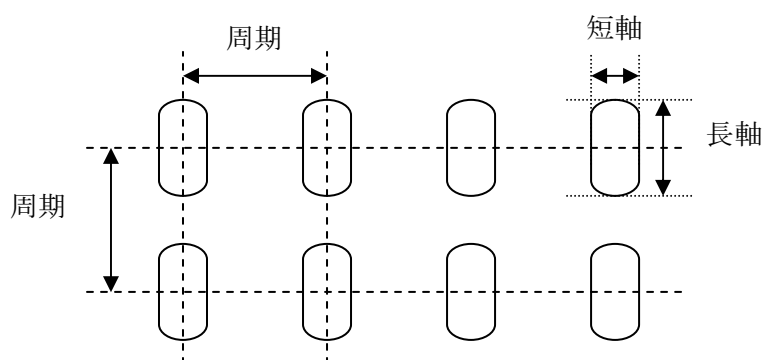


図 6.21 ガラス基板上にナノロッドが周期的に配列した構造の上面模式図。

6.5.2 レジストパターンの観察

ナノロッド配列体、試料 1 および 2 の電子線用レジストパターンの SEM 写真を図 6.22 に示す。いずれも端部がやや丸みをおびた形でロッド状に形成されていることがわかる。

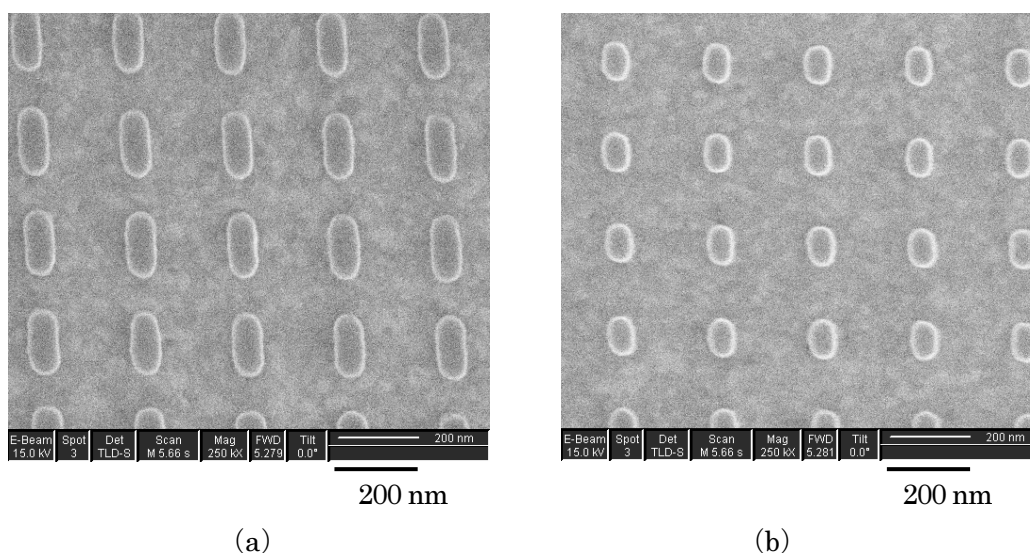


図 6.22 ナノロッド配列体における電子線用レジストパターンの表面 SEM 写真、(a) 試料 1 : 短軸長さ 73 nm、長軸長さ 156 nm、周期 250 nm、(b) 試料 2 : 短軸長さ 65 nm、長軸長さ 96 nm、周期 250 nm。

6.5.3 ナノロッド配列体の評価方法

ナノロッド配列体の評価方法は、偏光透過率測定とファラデー効果の測定である。図 6.23 に偏光子、検光子と試料部との関係を示す。ファラデー効果測定は、3.4 節にて示した微小領域測定用顕微鏡型ファラデー効果測定装置を用い、円偏光変調法によるファラデー効果測定においては、偏光子は 45° であり、検光子は 0° という相対関係は一定である必要がある。そのため、これらの角度を固定とし、試料と入射光は垂直でありながら、試料を基板面内で回転させることで偏光の入射角度依存性を評価した。ここで、レファレンスは空気とした。偏光透過率測定においても、偏光子、検光子の相対関係は、ファラデー効果測定に合わせて、偏光子 45° 、検光子 0° で設定し、試料を面内回転させることにより測定した。

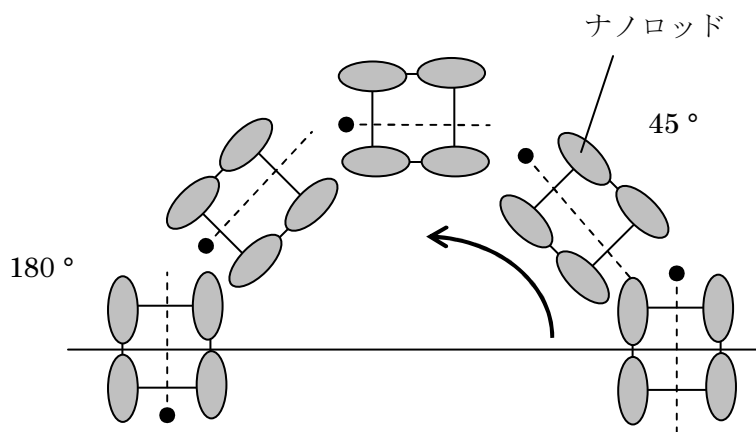
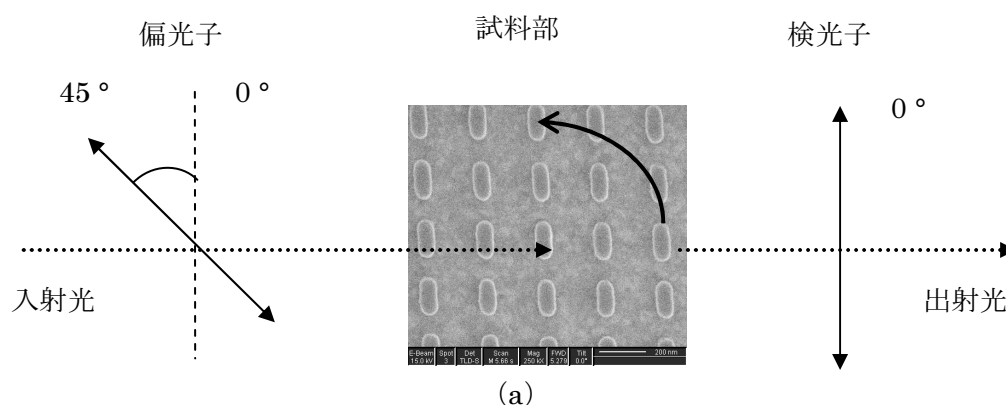


図 6.23 ナノロッド配列体における透過率測定、およびファラデー効果測定における光学配置を示す模式図。(a) 偏光子 45° 、検光子 0° にて、試料を面内回転させる配置を示す。(b) 試料部にてナノロッド試料を面内回転させることを示す。

6.5.4 ナノロッド配列体の分光透過率

ナノロッド配列体の局在プラズモン共鳴特性について調べるため、6.5.3 に示す光学配置にて偏光透過率を測定した。図 6.24 に、Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 1）にていくつかの試料角度における偏光透過率の波長依存性を示す。図 6.25 に、いくつかの波長における透過率の試料角度依存性を示す。これらは、分光透過率のデータから抽出した。

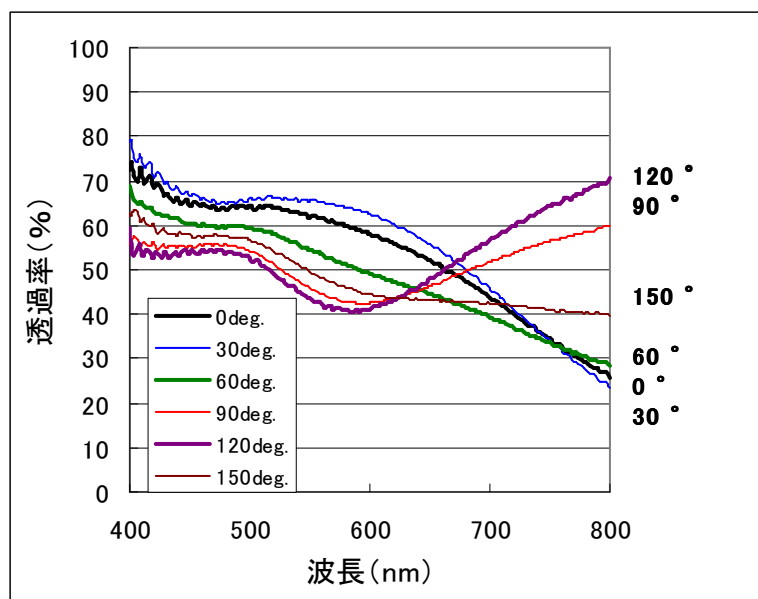


図 6.24 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 1）にていくつかの試料角度における偏光透過率の波長依存性。

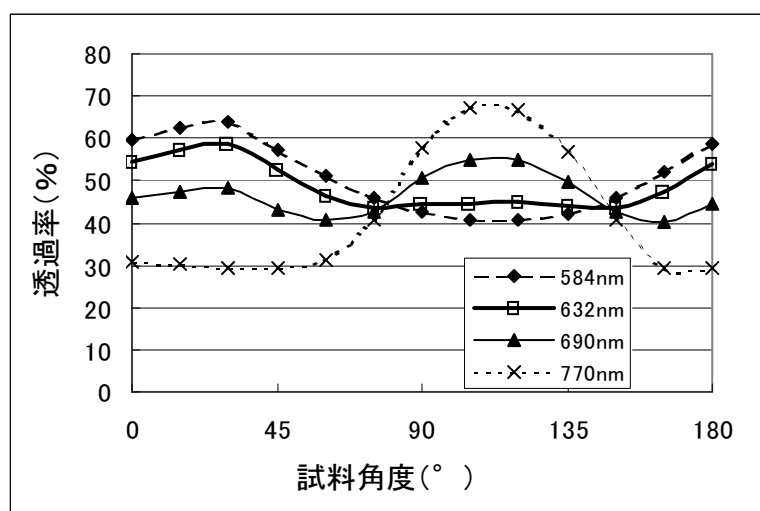


図 6.25 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 1）にていくつかの波長における透過率の試料角度依存性。

図 6.26 に、Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 2）のいくつかの試料角度における偏光透過率の波長依存性を示す。図 6.27 に、いくつかの波長における透過率の試料角度依存性を示す。試料 2 では、ナノロッドの長軸長さが比較的小さいため、測定波長域内にてナノロッドの長軸、短軸両方の局在プラズモン共鳴の影響を調べることが可能である。図 6.28 に、局在プラズモン共鳴波長の試料角度依存性を示す。

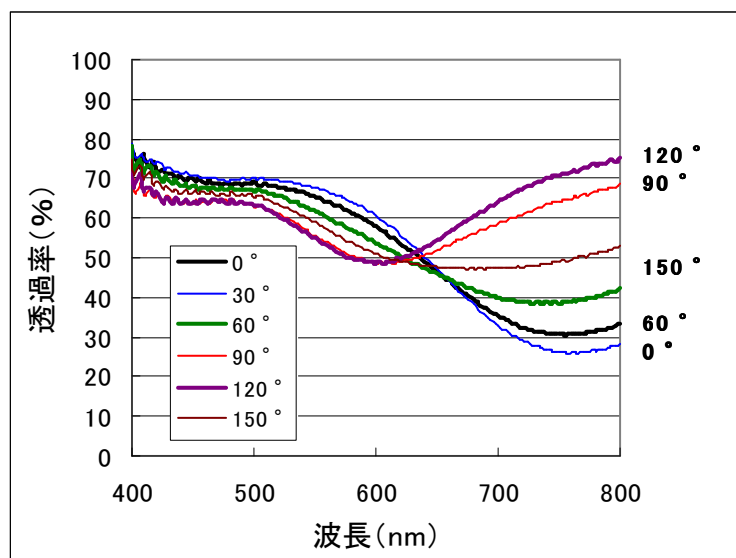


図 6.26 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 2）にておけるいくつかの試料角度における偏光透過率の波長依存性。

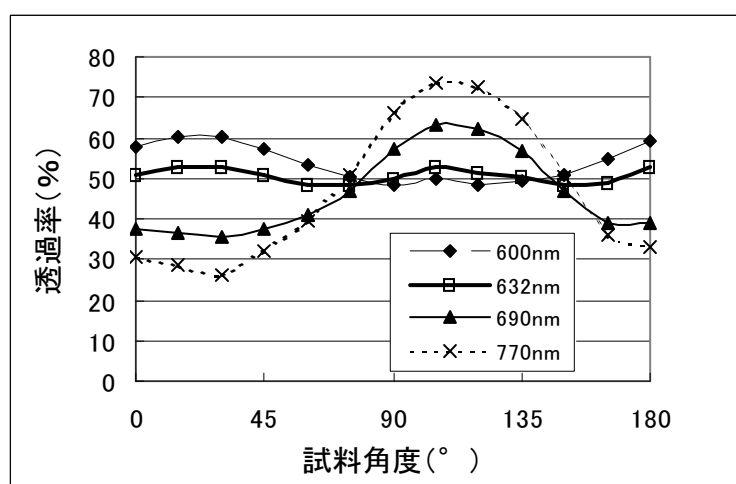


図 6.27 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 2）におけるいくつかの波長における透過率の試料角度依存性。

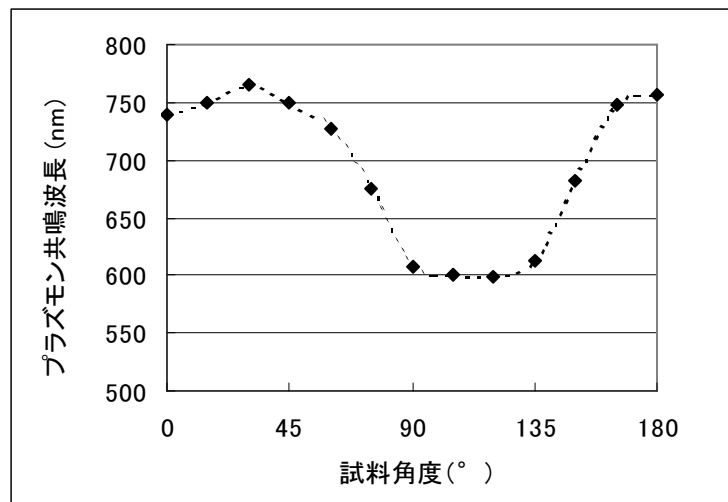


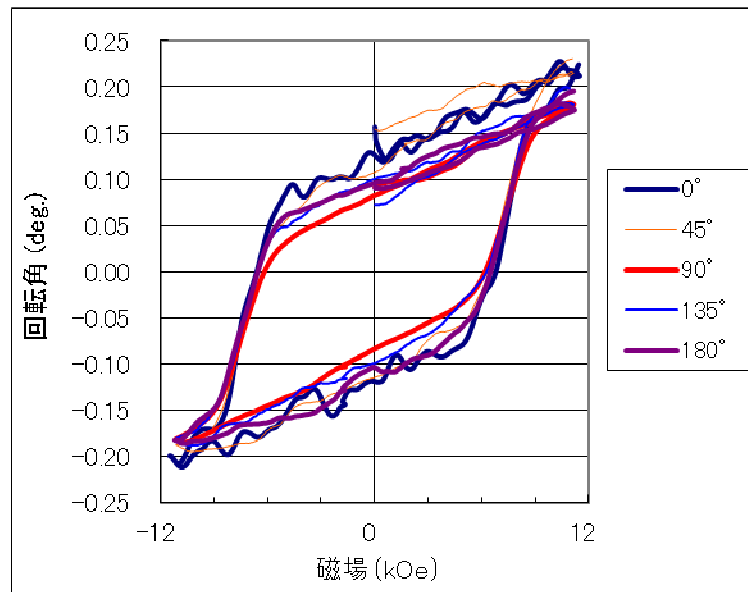
図 6.28 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体（試料 2）における局在プラズモン共鳴波長の試料角度依存性。

6.5.5 ナノロッド配列体のファラデー効果

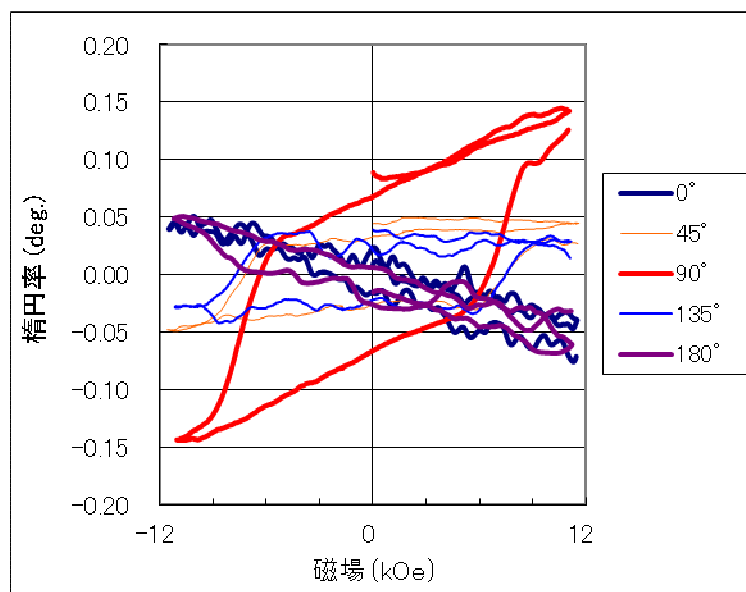
透過率測定の場合と同様に、試料を回転させることによって試料と入射光との相対角度を変化させ、ファラデー効果に現れる影響を調べた。

試料 1 の磁気光学曲線を図 6.29、図 6.30 に示す。Au / (Co/Pt) / Au ナノドット配列体の場合と比較して、ファラデー回転角、およびファラデー楕円率において試料角度（入射偏光角度）依存性が見られるほか、楕円率にて磁場比例の線形成分が生じる。試料角度を 15° 毎に測定したほか、磁場比例の線形成分を評価するために 10 kOe での磁気光学効果の値、およびその値から 0 kOe での磁気光学信号値を引いた値を算出した。0 kOe における磁気光学信号の値から求められたファラデー回転角、およびファラデー楕円率を図 6.31 に示す。また、10 kOe での磁気光学効果の値、およびその値から 0 kOe での磁気光学信号値を引いた値を図 6.32 に示す。

試料 1 と同様に、試料 2 に対して磁気光学測定を行った。試料 2 の磁気光学曲線を図 6.33、図 6.34 に示す。また、10 kOe での磁気光学効果の値、およびその値から 0 kOe での磁気光学信号値を引いた値を図 6.35 に示す。

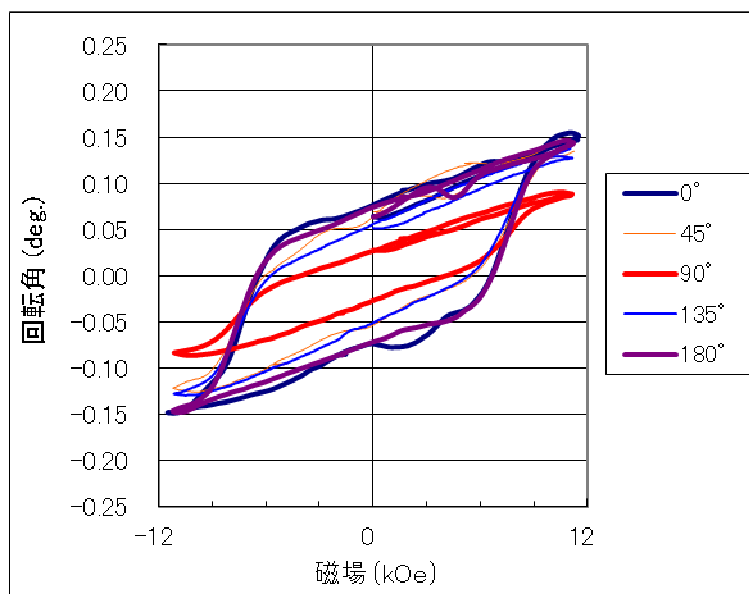


(a)

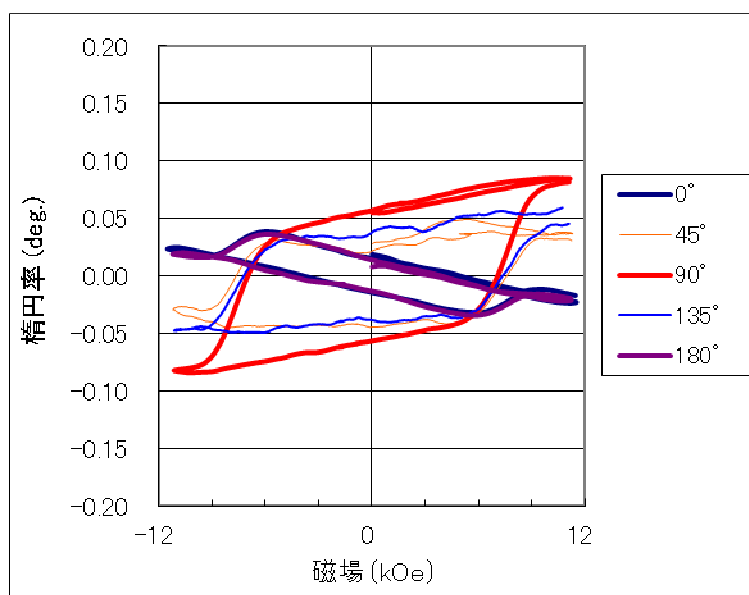


(b)

図 6.29 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 1) におけるヒステリシス曲線、(a) 波長 633 nm における回転角、(b) 波長 633 nm における楕円率。

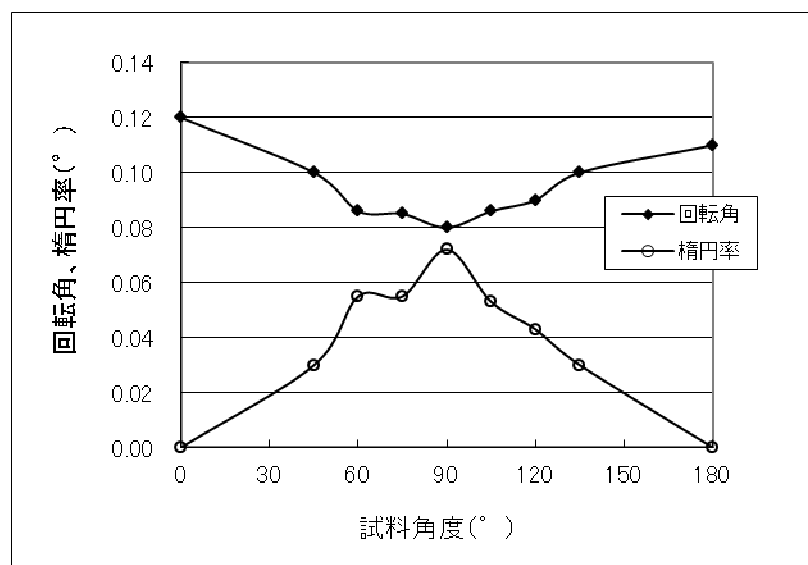


(a)

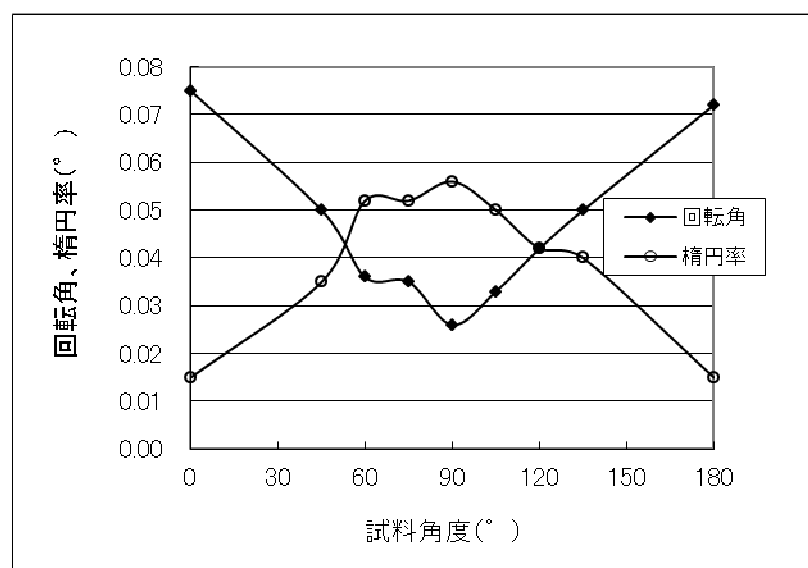


(b)

図 6.30 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 1) におけるヒステリシス曲線、(a) 波長 690 nm における回転角、(b) 波長 690 nm における楕円率。

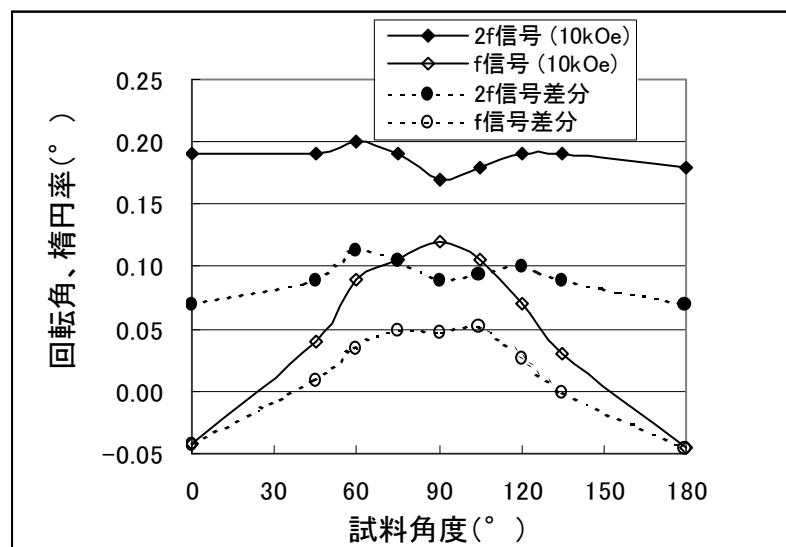


(a)

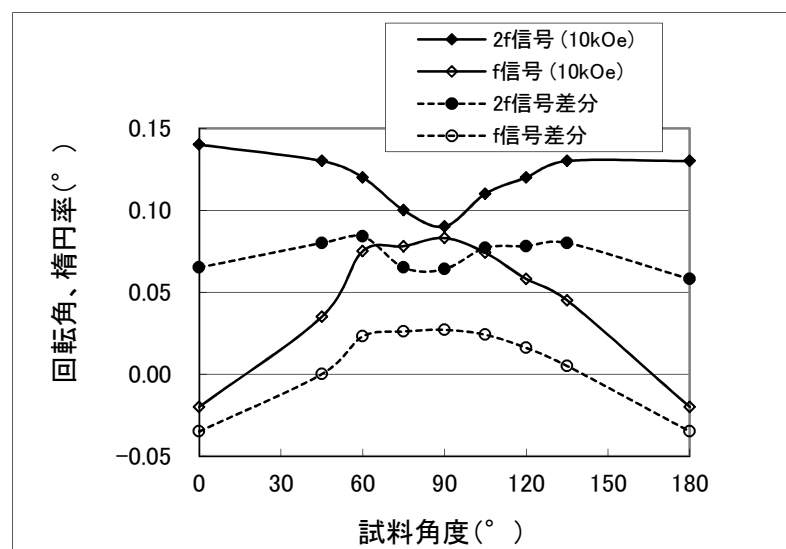


(b)

図 6.31 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 1) における磁気光学特性の入射偏光角度依存性。(a) 波長 633 nm での測定値、(b) 波長 690 nm での測定値。

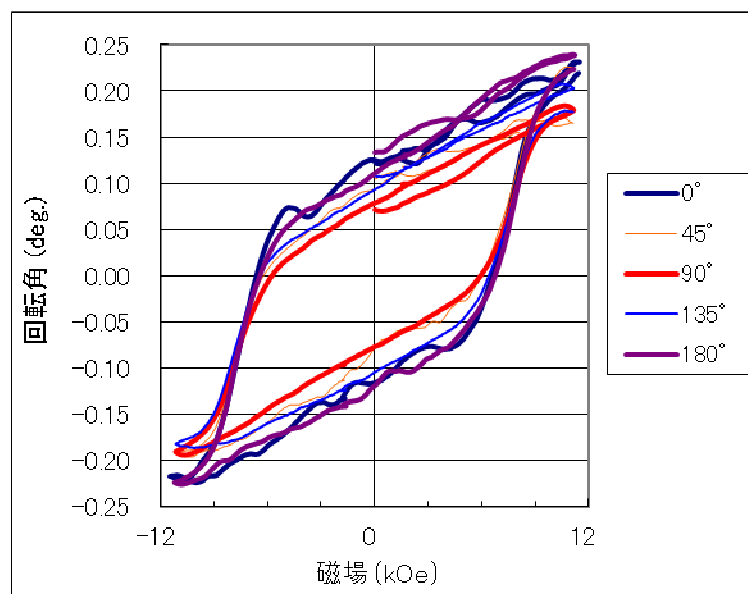


(a)

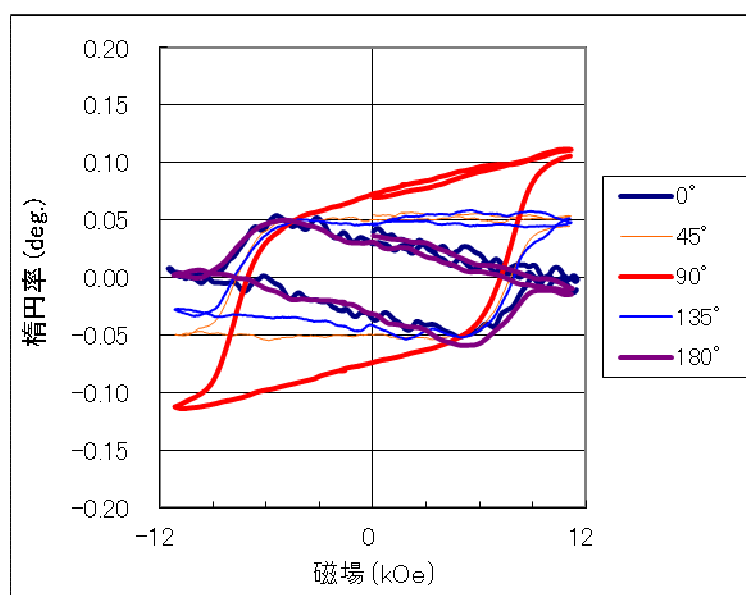


(b)

図 6.32 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 1) における磁気光学特性の入射偏光角度依存性。10 kOe の磁場における 2f 信号、f 信号、および、回転角と 10 kOe での 2f 信号の差、楕円率と 10 kOe での f 信号の差を示す。(a) 波長 633 nm での測定値、(b) 波長 690 nm での測定値。

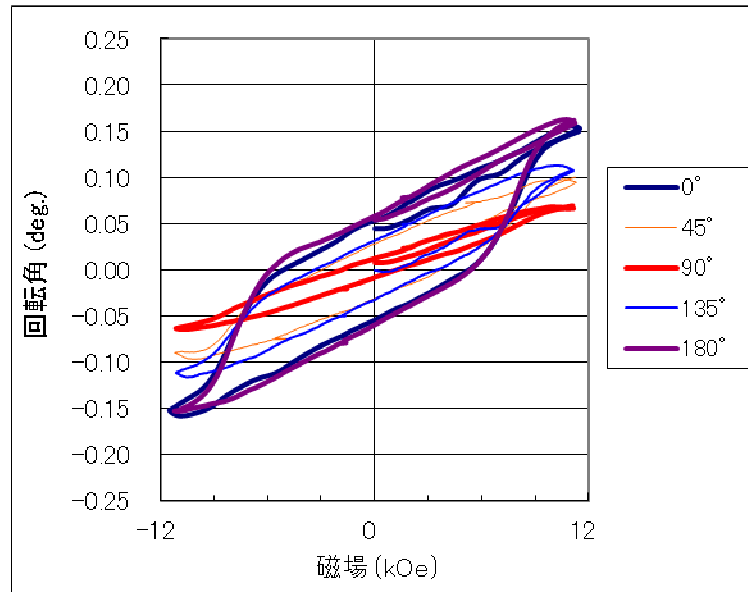


(a)

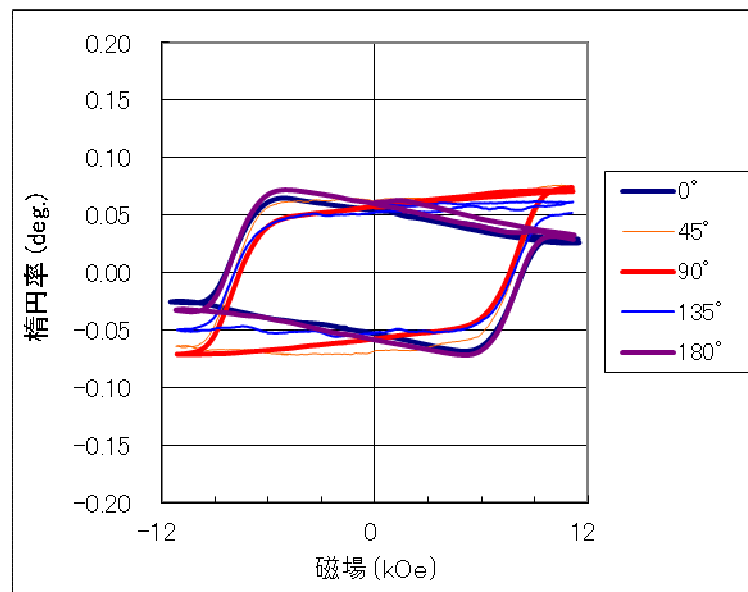


(b)

図 6.33 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 2) のヒステリシス曲線、(a) 波長 633 nm における回転角、(b) 波長 633 nm における楕円率。

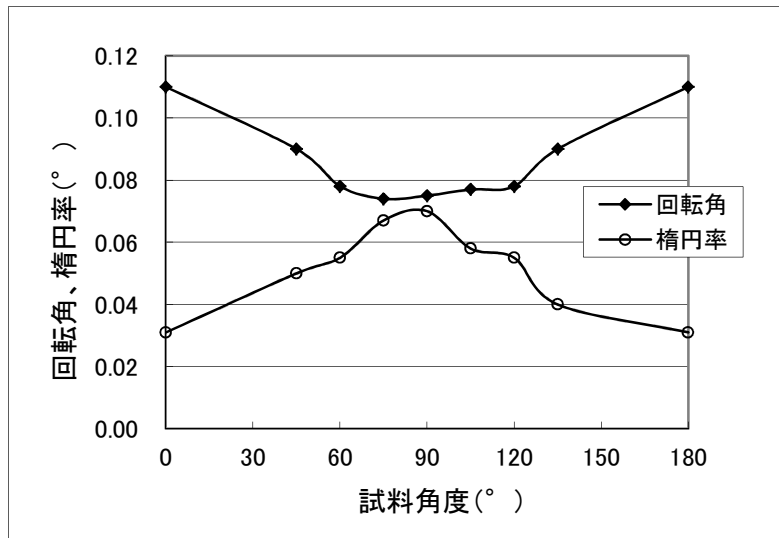


(a)

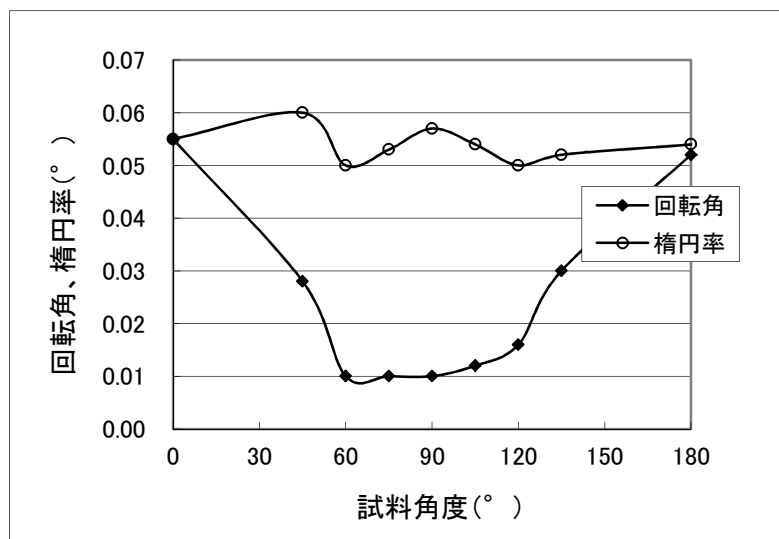


(b)

図 6.34 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 2) のヒステリシス曲線、(a) 波長 690 nm における回転角、(b) 波長 690 nm における楕円率。

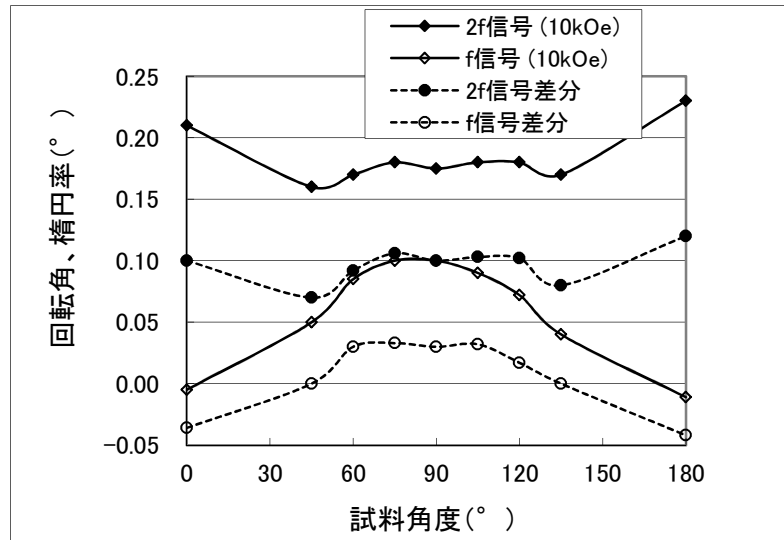


(a)

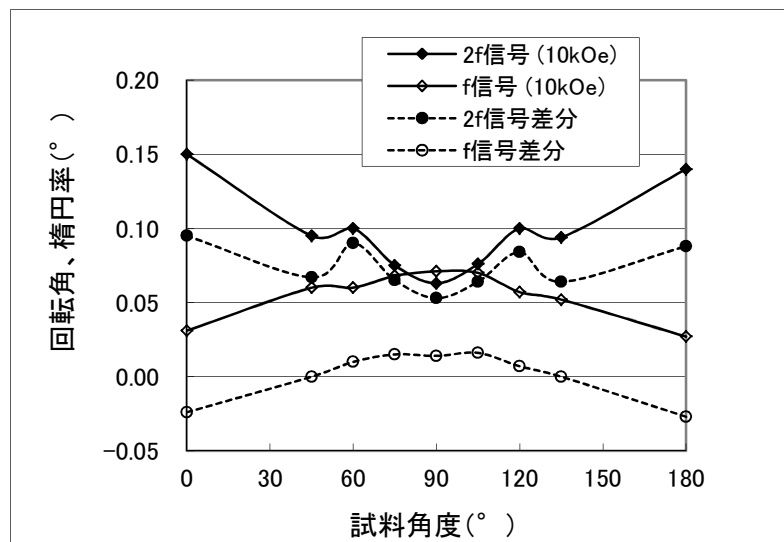


(b)

図 6.34 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 2) の磁気光学特性の入射偏光角度依存性。(a) 波長 633 nm、(b) 波長 690 nm での測定。



(a)



(b)

図 6.35 Au / (Co/Pt) / Au ナノロッド配列体 (試料 2) の磁気光学特性の入射偏光角度依存性。10 kOe の磁場における 2f 信号、f 信号、および、回転角と 10 kOe での 2f 信号の差、楕円率と 10 kOe での f 信号の差を示す。(a) 波長 633 nm、(b) 波長 690 nm での測定。

ファラデー効果は試料を透過する光に対して生じる現象であるため、ガラス基板による磁気光学効果もナノロッド配列体によって得られる効果に重畳した結果となる。図 6.11 に示すように、ガラス基板のファラデー回転角は磁場比例する。一方、ガラス基板の楕円率は引加磁場によらずほぼ 0 である。したがって、ナノロッド配列体にて見られる楕円率の線形成分は、少なくともガラス基板単体に起因するものではないと考えられる。磁性体の効果ではなく、金属のナノ構造に起因する効果と推測しているが、今後詳細な検討が必要である[38]。このような現象を利用できる光デバイスとして、ファラデー回転角、楕円率を増大させる用途のほか、磁気光学効果の線形成分が現れることを利用した磁界スイッチング信号の多値化を利用したデバイスが挙げられる

6.6 まとめ

微細構造の作製手法としては、電子線描画、および Ar イオンミリングを用いた微細加工技術によるトップダウン法によって、数十～数百 nm の大きさのドット、およびロッドからなる配列体を作製した。試料構成としては、Au、(Co/Pt)、Au / (Co/Pt) / Au の 3 種類の試料構成とした。顕微分光による分光透過率測定と、新たに構築した顕微型のファラデー効果測定装置による磁気光学効果測定を行った。

(Co/Pt) からなるナノドット配列体と、Au / (Co/Pt) / Au からなるナノドット配列体の磁気光学特性を比較すると、Au / (Co/Pt) / Au の構成にて、回転角、楕円率がともに増加していることから磁気光学効果の増加が確認された。特に、ファラデー楕円率のサイズ依存性では、直径 84 nm において、局在プラズモン共鳴波長に対応する約 690 nm の波長にて楕円率が極大値を示した。局在プラズモン共鳴における磁気光学効果の直接的な実験検証である。また、ナノロッド配列体への入射角度を変化させた実験では、磁場比の楕円率の線形成分が現れ、金属ナノ構造に起因すると思われる現象である。

6.7 今後の展望

本研究にて得られた光学・磁気光学特性では、光磁気ディスクのように 2 値の信号によって記録マークを判別するような用途では微小な信号変化においても利用可能である。しかし、空間光変調器のように大きな回転角を必要する場合、および光学損失が影響する用途には応用は困難である。光デバイスとしての応用範囲を広げるためには、透過率とファラデー効果を同時に高められるような、更なる技術的な進展が必要である。

第 6 章の参考文献

- [1] A. O. Adeyeye and N. Singh: J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 153001 (2008).
- [2] R. L. White, R. M. H. New and R. F. Pease: IEEE Trans. Magn. **33**, 990 (1997).
- [3] K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata and K. Asakawa: IEEE Trans. Magn. **38**, 1949 (2002).
- [4] Y. Kamata, A. Kikitsu, H. Hieda, M. Sakurai, and K. Naito: J. Appl. Phys. **95**, 6705 (2004).
- [5] Y. Kamata, A. Kikitsu, H. Hieda, M. Sakurai, K. Naito, J. Bai, and S. Ishio: Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 999 (2007).
- [6] T. Matsushita, T. Nishikawa, H. Yamashita, R. Hasui, S. Fujita and Y. Okuno: Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7420 (2008).
- [7] S. Nishiuma, Y. Handa, T. Imamura, M. Ogino, T. Yamada, K. Furusawa and R. Kuroda: Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 1828 (2008).
- [8] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan: Science **289**, 604 (2000).
- [9] S. Takahashi, K. Suzuki, M. Okano, T. Nakamori, Y. Ota, K. Ishizaki, and S. Noda: Nature Materials **8**, No.9, 721 (2009).
- [10] T. Matsumoto, K. S. Eom and T. Baba: Opt. Lett. **31**, No.18, 2786 (2006).
- [11] K. Konishi, T. Sugimoto, B. Bai, Y. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami: Opt. Express **15**, 9575 (2007).
- [12] B. Bai, K. Konishi, X. Meng, P. Karvinen, A. Lehmuskero, M. Kuwata-Gonokami, Y. Svirko and J. Turunen: Opt. Express **17**, 688 (2009).
- [13] K. Konishi, B. Bai, X. Meng, P. Karvinen, J. Turunen, Y. P. Svirko and M. Kuwata-Gonokami: Opt. Express **16**, 7189 (2008).
- [14] S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata: Opt. Lett. **22**, No. 2, 132 (1997).
- [15] S. Kawata, H. -B. Sun, T. Tanaka and K. Takada: Nature **412**, 697 (2001).
- [16] A. Ono, J. Kato and S. Kawata: Phys. Rev. Lett **95**, 267407 (2005).
- [17] A. Ishikawa, T. Tanaka and S. Kawata: Phys. Rev. Lett **95**, 237401 (2005).
- [18] T. Tanaka, A. Ishikawa and S. Kawata: Phys. Rev. B **73**, 125423 (2006).
- [19] T. Okamoto, J. Simonen and S. Kawata: Phys. Rev. B **77**, 115425 (2008).
- [20] T. Tanaka: J. Laser Micro/Nanoengineering **3**, 152 (2008).
- [21] Y. -Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. -M. Duan and S. Kawata: Small **5**, 1144 (2009).
- [22] S. Kawakami: Electron. Lett. **33**, 1260 (1997).
- [23] T. Sato, T. Araki, Y. Sasaki, T. Tsuru, T. Tadokoro: Appl. Opt. **46**, No. 22, 1 (2007).
- [24] V. I. Safarov, V. A. Kosobukin, C. Hermann, G. Lampel, J. Peretti, and C. Marliere: Phys. Rev. Lett. **73**, 3584 (1994).

- [25] B. Sepulveda, A. Calle, L. M. Lechuga, and G. Armelles: *Opt. Lett.* **31**, 1085 (2006).
- [26] L. G. C. Melo, A. D. Santos, L. M. Alvarez-Prado, and Y. Souche: *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e947 (2007).
- [27] A. Garcia-Martin, G. Armelles, and S. Pereira: *Phys. Rev. B* **71**, 205116 (2005).
- [28] M. Inoue, R. Fujikawa, A. Baryshev, A. Khanikaev, P. B. Lim, H. Uchida, O. Aktsipetrov, A. Fedyanin, T. Murzina, and A. Granovsky: *Phys. Rev. D* **39**, R151 (2006).
- [29] A. B. Khanikaev, A. v. Baryshev, A. A. Fedyanin, A. B. granovsky, and M. Inoue: *Opt. Express* **15**, 6612 (2007).
- [30] S. Tomita, T. Kato, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Fujii and S. Hayashi: *Phys. Rev. Lett* **96**, 167402 (2006).
- [31] J. B. Gonzalez-Diaz, A. Garcia-Martin, J. M. Garcia-Martin, A. Cebollada, G. Armelles, B. Sepulveda, Y. Alaverdyan, and M. Kall: *Small.* **4**, No.2, 202 (2008).
- [32] R. Fujikawa, A. V. Baryshev, J. Kim, H. Uchida, and M. Inoue: *J. Appl. Phys.* **103**, 07D301 (2008).
- [33] K. Aoshima, N. Funabashi, K. Machida, Y. Miyamoto, N. Kawamura, K. Kuga, N. Shimidzu, F. Sato, T. Kimura and Y. Ohtani: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 052507 (2007).
- [34] K. Machida, N. Funabashi, K. Aoshima, Y. Miyamoto, N. Kawamura, K. Kuga and N. Shimidzu: *J. Appl. Phys.* **103**, 07A713 (2008).
- [35] C. J. Lin, G. L. Gorman, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, E. E. Marinero, H. V. Do, J. Notarys and C. J. Chien: *J. Magn. Magn. Mat.* **93**, 194 (1991).
- [36] D. Weller, H. Brandle and C. Chappert: *J. Magn. Magn. Mat.* **121**, 461 (1993).
- [37] G. X. Du, T. Mori, M. Suzuki, S. Saito, H. Fukuda and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.* **107**, 09A928 (2010).
- [38] G. X. Du, S. Saito and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.* **99**, 191107 (2011).

第 7 章 MEMS 技術によるマイクロミラー作製

第 7 章では、MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems、微小電気機械素子) 技術を用いて作製したマイクロ光学素子について述べる。対向もしくは並列に配置した 2 つの半導体レーザからの出射光を、ミラー反射を利用して $100\ \mu\text{m}$ 程度の間隔をもつ平行光とするための素子である。独自のエッチングマスクを用意し、Si の結晶異方性エッチングを利用して作製したことが特徴である。

7.1 背景と目的

1.1 節にて述べたように、光ディスク、ドライブ開発は光デバイス分野の研究開発の進展を牽引してきた。光ディスク開発の歴史としては、CD-R の生産量がフロッピーディスクの生産量を追い越した後、2000 年には DVD±R/RW 等の規格が出そろい、各社から相次いで DVD 録画システムが発売され、DVD の普及は急速に進んだ。その後、さらに高密度な Blu-ray disc が汎用となり、現在に至る。本章におけるマイクロ光学素子は、DVD が開発された時期に、CD と DVD を同じ光学系で読み書きする目的にも利用できるものである。図 7.1 に、CD と DVD の両方に対応可能な光ピックアップの構成を示す。初期の光学ドライブでは、図 (a) に示すような CD 系ホログラムと DVD 系バルクを組み合わせた光学系が使用されていた。波長 $660\ \text{nm}$ の半導体レーザ (laser diode : LD) は DVD 読み込み用として、波長 $780\ \text{nm}$ の LD は CD 読み込み・書き込み用として使用された。その後、この光学系と同等の機能を集約した図 (b) に示すような、1 つの CAN パッケージに 2 つの LD が実装された集積化光ピックアップ (1CAN2LD ホログラムユニット) が提案された。図 (a) の構成と比較して、光学系の部品点数を大幅に削減し、部品代、組み付け調整費などの低コスト化が期待された。

本章の目的は、トップダウン法の 1 つである MEMS 技術を基盤技術とし、光デバイスへの適用性の基礎検討を行うことである。光スキャナなど、レーザ光を走査する用途も含め、マイクロミラーとして利用できる素子に着目し、開発を行う。特に、光学ドライブは、システムの小型化が要望されており、用いる光学素子も小型であることが好ましい。

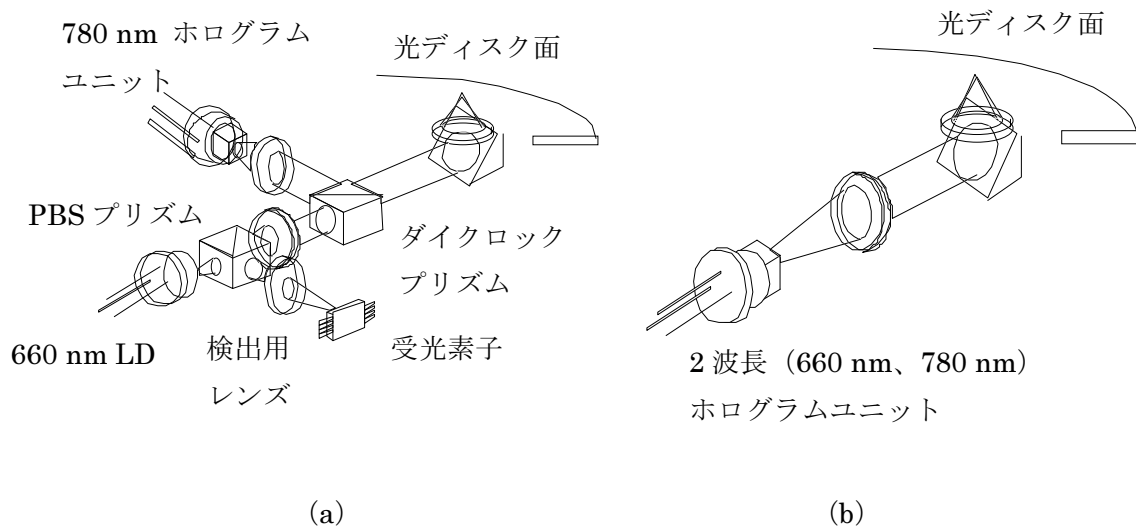


図 7.1 2 波長光学系による光ピックアップの比較。(a) CD 系ホログラム/DVD 系バルク、(b) 1CAN2LD ホログラムユニット。

7.2 外部研究機関動向

7.2.1 光学ドライブの外部研究機関動向

1CAN2LD は、LD メーカー各社で開発が進められた。CD と DVD を同じ光学系で使用するシステムにおいては、CD 及び DVD 用 LD の発光点を光学系の光軸上に同時に置くことが出来ないため、各 LD の発光点は光軸から離れて配置される。この各 LD 発光点の光軸からの位置ずれは、コリメーターレンズ通過後には光学系光軸に対する LD 光軸の角度ずれとなり、LD 光が対物レンズに対して斜めに入射して収差を発生させる原因となる。この LD 発光点の光軸からのずれに起因する収差をどの程度許容するかはシステム設計にもよるが、一般的には収差が $0.05 \sim 0.06 \text{ nm}$ 程度となる $100 \text{ }\mu\text{m}$ の発光点間隔が目安としてあげられている。しかし、通常の半導体レーザでは $300 \text{ }\mu\text{m}$ 程度の素子横幅であるため、単純に 2 つの半導体レーザを横に並べただけでは $300 \text{ }\mu\text{m}$ 以上の発光点間隔となり、1CAN2LD に必要な $100 \text{ }\mu\text{m}$ の発光点間隔は実現できない。これまでに報告されている 1CAN2LD の実現方法を分類すると、図 7.2 に示すように大きく 3 種類に分類できる。以下に 3 種類の 1CAN2LD の特徴を示す。

図 (a) における 2LD モノリシック方式では、1 チップ上に 2 つの波長の LD を集積した 2 波長モノリシック LD を使用する。発光点間隔が正確であり、実装も容易である。しかしながら、ウィンドウ構造や高反射膜といった高出力対応の構造を 2LD モノリシック方式で実現するのは難しい。

図 (b) における寄り目ハイブリッド方式では、発光点を端部に寄せた 2 チップの LD (通

称寄り目 LD) を近接して実装する。従来技術の延長で実現できるため LD 開発にかかる負担は小さい。しかし、発光点間隔の精度をモノリシック方式並みに抑えるためには、従来以上に高い実装技術が必要である。LD 構造は従来のものをそのまま流用できるため、高出力化対応は比較的容易である。

図 (c) におけるマイクロプリズム方式では、対向して実装した LD の間にプリズムを配置し、反射後に擬似的に発光点を近接させる。マイクロプリズムを Si 基板上に集積できれば、狭い発光点間隔と低コスト化の実現を期待できる。しかし、現状では Si 基板上に 2 面の 45° ミラーを作る技術は研究段階であり、量産には至っていない。個別のマイクロプリズムを実装する方式は、微小な三角形の断面を持つプリズムが高価になってしまうためコスト的に難しいと予測される。

モノリシック LD 及び寄り目 LD のような特殊な LD を使用せず、通常の LD を使用して発光点間隔 100 μm 以下を実現するために、独自の構造を提案する必要がある。

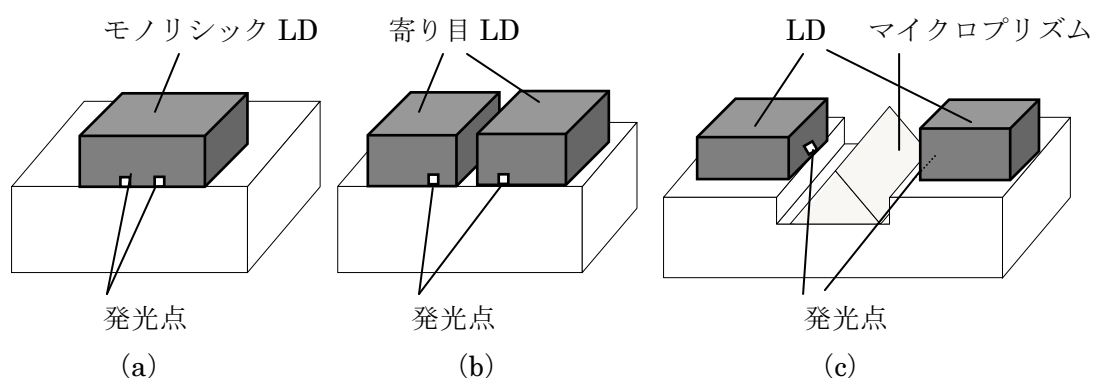


図 7.2 外部研究機関により提案された 1CAN2LD の構造の模式図。(a) 2 つの波長の LD を用いたモノリシック方式、(b) 寄り目 LD を用いたハイブリッド方式、(c) マイクロプリズムにより 2 つの LD 光を平行にする方式。

7.2.2 MEMS 技術の外部研究動向

MEMS は、半導体作製技術を用いて作製した、複数の機能が集積した微小システムである。Transducers'87 におけるマイクロギアやタービンの発表により、MEMS 技術の注目が高まった。MEMS 技術の主な利用例として、プロジェクタの光学素子である DMD (Digital Micro-mirror Device)、インクジェットプリンタのヘッド部にある微小ノズル、燃料制御システムにおける圧力センサ、自動車のエア・バッグ・システムにおける加速度センサ、流量センサなどの各種センサが挙げられる。また、マイクロ流路などのバイオテクノロジーや、微小プローブなどの高密度記録への応用も期待されている。本論文におけるレーザの発光点を近づける目的で作製されたマイクロ光学素子は本論文の独自開発である。

精力的に MEMS 技術を研究開発している国内の研究室として、以下の 2 研究室を挙げる。

東京大学生産技術研究所の藤田研究室では、MEMS 技術を用いて直径 $100\ \mu\text{m}$ の静電アクチュエータなどのマイクロアクチュエータ等を作製し、電子回路やセンサと集積化したシステムの研究を進めている。これらの技術をもとに、バイオテクノロジー、ナノサイエンス計測装置への応用を図っている[1]。また、東北大学の江刺・田中研究室では、MEMS 技術を用いたセンサ、アクチュエータなどをもとに、情報システム、車載の安全装置、小型パワー源などへの応用を図っている[2]。

7.3 新しいマイクロ光学素子の提案

モノリシック LD、および寄り目 LD のような特殊な LD を使用せずに、2 つの LD の発光点間隔を $100\ \mu\text{m}$ とするためには、新しいマイクロ光学素子を提案する必要がある。本論文では、マイクロプリズム方式とは異なるマイクロ光学素子である直方体マイクロミラーと折り返しミラーを提案し、作製を試みた。これらのミラーの反射を利用した方式の原理を図 7.3 に示す。図 (a) に示す直方体マイクロミラーでは、1 つの LD からの出射光に対してミラーの反射を一度利用する。一方、図 (b) に示す折り返しミラーは、1 つの LD からの出射光に対して 2 回のミラーの反射を利用する。ミラーを用いた方法では、1 回もしくは 2 回の反射で LD の光軸間隔を近づけることが必要である。LD 光はビーム広がりを持ち、光路長が大きくなるほど広がりが大きくなることや、ミラー反射による光損失は 1 回の反射で約 5 % 生じるためである。これらのマイクロミラーの作製方法として、MEMS 技術は信頼性や生産性の点で優位性をもつと思われる。

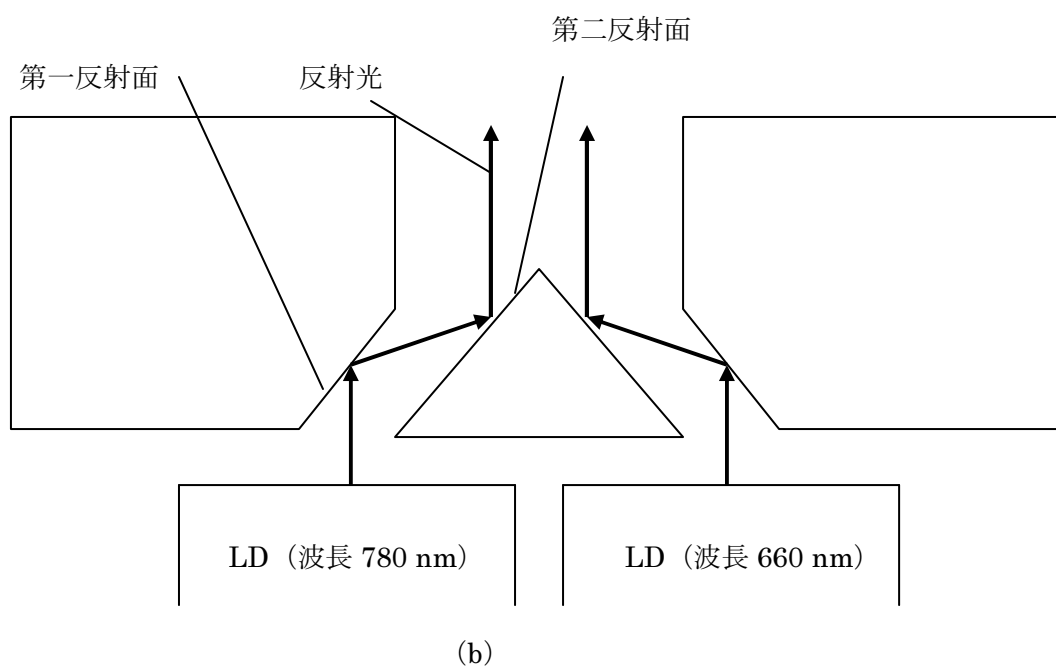
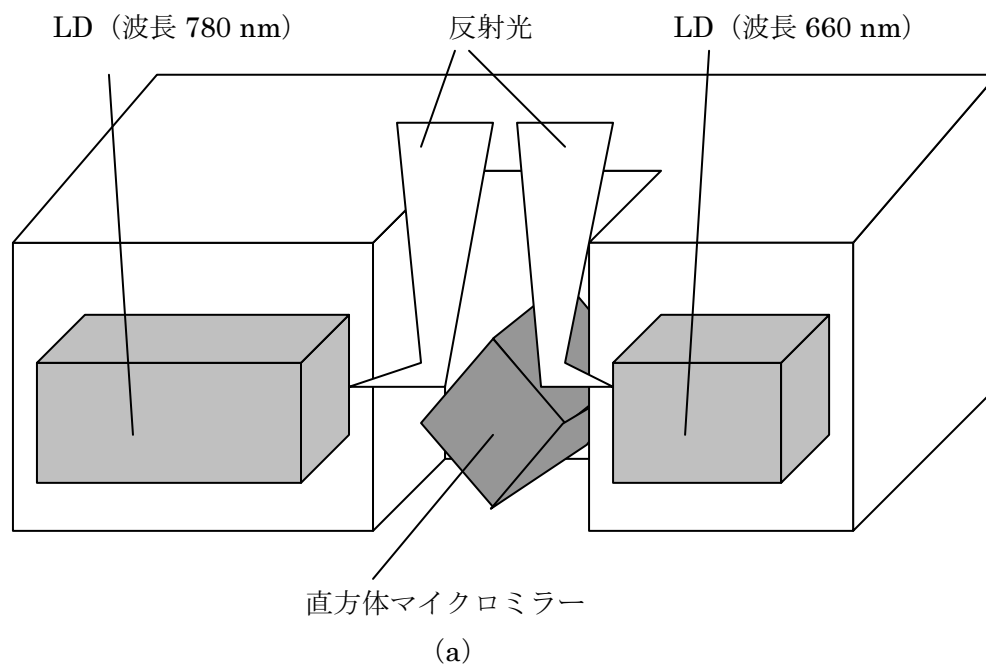


図 7.3 マイクロ光学素子を用いて LD 光軸を近接させる方法の概略図。(a) 直方体マイクロミラーを用いた構成では、2 つの LD からの出射光に対して各 1 回の反射を利用する。(b) 折り返しミラーを用いた構成では、各 LD にて 2 回の反射を利用する。

7.4 Si の異方性エッチング

2 つの LD からの発光点間隔を近づける光学素子は数百 μm のサイズであるため、微細加工に適する Si の結晶異方性エッチングを用いた。結晶異方性エッチングでは、Si のエッチング速度が結晶の面方位に大きく依存する現象を利用する。エッチング速度の遅い面方位が形状に現れる。Si の結晶異方性エッチングは、複雑な 3 次元構造をもつマイクロマシンデバイスの加工にウェットプロセスとして広く応用されている。エッチング液の種類、濃度、温度などによっても異方性エッチング特性は大きく異なるため、エッチング条件の選定が重要である。エッチング液としては、Si をエッチングする水酸化カリウム (KOH)、ヒドラジン (N_2H_2)、エチレンジアミン ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$)、TMAH などのアルカリ水溶液が用いられる。エッチング用マスクには、これらの溶液にはほとんど溶けない SiO_2 や Si_3N_4 が用いられる。エッチング技術の詳細は H. Seidel, et.al. の論文に解説されている[3]。

本論文では、Si の (110) 面を基板表面として、それに垂直な (111) 面を側面とした深いエッチング溝を作製し、形成された (111) 面をミラー面として使用した。また、KOH 水溶液をエッチング液として選定した。理由としては、KOH 水溶液は、他のエッチング液と比較して、結晶面方位依存性が大きく、エッチング穴の大きさを正確に制御することが可能であるためである。

KOH 水溶液による Si のエッチングは以下の化学反応式によって進行する。



KOH の濃度が高い場合には、 H_2O による Si の酸化反応が遅くなり、Si のエッチング速度が小さくなる。一方、KOH の濃度が低くなりすぎると K_2SiO_3 が溶液に溶けないために、 K_2SiO_3 が Si 基板表面に残存する。エッチング速度はエッチングによるばらつきを低減するために、速すぎない適度な条件下でエッチングを行う必要がある。エッチング速度は $[\text{H}_2\text{O}]^4[\text{KOH}]^{1/4}$ に比例することが知られており、KOH 濃度が 20 wt% で最大値をとる。

通常の光学デバイスでは、Si をミラー面として使用する場合には鏡面研磨面を利用する。鏡面研磨面は機械的・化学的プロセスを経て作製されるため、面精度は良好である。200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 程度の測定領域では、自乗平均平方根粗さ (rms) にて 1 nm 程度の面精度が得られる。本論文では、異方性エッチングによって得られる (111) 面をミラー面として使用し、光ピックアップ素子としての光学仕様を満たすことを目標とする。光学仕様は、レーザ径領域 100 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の楕円領域にて $\lambda/50$ 以下である。

Si の (111) 面をミラー面として利用された例は過去に報告されているが、光学デバイスとしての利用に問題がないかは詳しく調べられていない[4,5]。以上より、(111) 面の面精度のエッチング条件依存性も過去に詳しく研究されていない。

参考として、底面として広く利用される (100) 面の面精度がこれまで議論されている。低・中濃度の KOH 水溶液でエッチングした (100) 面は粗面になることが知られており、エッチング深さとともにエッチング面の粗面は増大する。G. Findler らは KOH 水溶液温度 60 $^\circ\text{C}$ では、濃度 30 wt% にて (100) 面の面粗さが最小になることを示したが[6]、他の研

究者のデータと一致していない。また、(110)面の面粗さは P. Krause and E. Obermeiner[7]、および、S. Kim ら[8]により調べられている。P. Krause and E. Obermeiner は一定温度 90 °C では、35~40 wt% で面粗さが最小になることを示し、S. Kim らは 60~90 °C、32~45 wt% の範囲では、41 wt%、60 °C の条件で面粗さが最小になることを示した。

異方性エッチングにより形成される三次元形状の予測は困難である。そのため、K. Sato らにより結晶異方性エッチング解析システム MICROCAD が開発されている[9]。全結晶方位のエッチング速度データベースに基づいて任意のウェハー面方位、マスクレイアウトに対してエッチングの進行具合の時間的変化を予測するものである。本論文のマイクロ光学素子では、このような解析システムを必要とするほど複雑な形状ではないが、さらに複雑な構造を検討する場合にはシミュレーションも必要となる。

7.5 直方体マイクロミラーの作製と評価

7.5.1 直方体マイクロミラーを用いた構成

直方体マイクロミラーの外観写真を図 7.4 に示す。直方体状の微小な Si からなり、隣り合う 2 つの側面に Au 薄膜が成膜されており、この 2 面により LD 光の反射が行われる。一方の面は鏡面研磨により作製される (110) 面である。他方の面は異方性エッチングにより作製される (111) 面である。鏡面研磨面と垂直なミラー面においても面精度を要求される。

図 7.5 に、直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの構成を示す。2 つの LD からの出射光を Si マイクロミラーの 2 面にて反射させる。反射後に 2 つの光を平行とすることにより、互いのレーザの発光点間隔を 100 μm 程度に擬似的に近接させる。

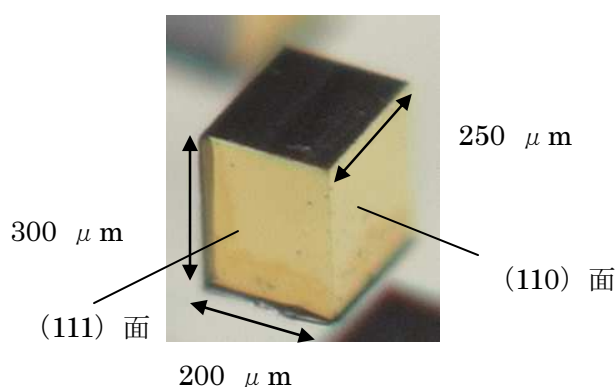


図 7.4 直方体マイクロミラーの外観写真

直方体マイクロミラーは、光の反射を利用するという点では、図 7.2 にて示したマイクロプリズムと同様である。しかし、直方体マイクロミラーでは、2つの反射点を近接させることが容易であるため、発光点間隔を近接させやすいという特徴がある。理由を以下に示す。LD からの出射光はビーム広がりを持ち、LD 光を有効に利用するためには、ビーム広がり幅よりも反射面の幅を大きくしなければならない。反射面を 2 つ並べる場合、反射面の幅が発光点間隔を律則することになるため、ビーム広がり幅が小さいほど発光点間隔を小さく出来る。図 7.6 に、LD の放射パターンと反射ミラーの配置の関係を示す。また、図 7.7 に、LD（三菱電機製、波長：660 nm）の放射パターン（水平ビーム広がり角： $\theta_{//}$ 、垂直ビーム広がり角： θ_{\perp} ）の例を示す。表 7.1 に、LD 波長 660 nm と 780 nm の相対光出力の $1/e^2$ における角度 $\theta_{//}$ 、 θ_{\perp} の値を示す。図 7.6 (a)、図 7.7、表 7.1 に示すように、一般に LD からの放射パターンは楕円形の形状になり、垂直広がりの方が水平広がりよりも大きい。したがって、LD と反射面の配置には、図 7.6 (b) のような発光点間隔を小さくしにくい配置と、図 7.6 (c) のような小さくしやすい配置が存在する。反射点は、実際には点ではなく、楕円状領域となっている。そこで、発光点間隔を小さくしやすい配置になるように、放射パターンの短軸方向に反射面を並べたのが本論文にて提案する直方体ミラー実装法である。図 7.5 に示す直方体マイクロミラーを用いた構成では、放射パターンの短軸方向に反射鏡を並べているため、発光点間隔を小さくしやすい。また、このような配置を取ることで、光学素子の形状が三角柱である必要が無くなる。その結果、光学素子形状を、作製が容易な直方体にすることが可能になり、光学素子の低コスト化も可能となる。また、マイクロプリズム方式では、マイクロプリズムの寸法誤差が発光点間隔に影響を与える。一方、直方体マイクロミラー実装法では直方体マイクロミラーの寸法誤差が発光点間隔に影響を及ぼすことはない。通常マイクロプリズムの加工精度が数十 μm 程度であることから、特に発光点間隔の許容誤差が 10 μm 以下となる光ピックアップへの応用には直方体マイクロミラー方式の方が有利であるといえる。

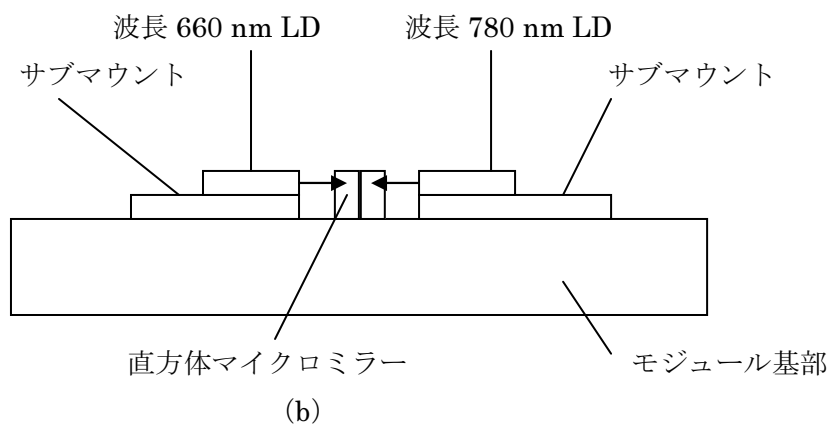
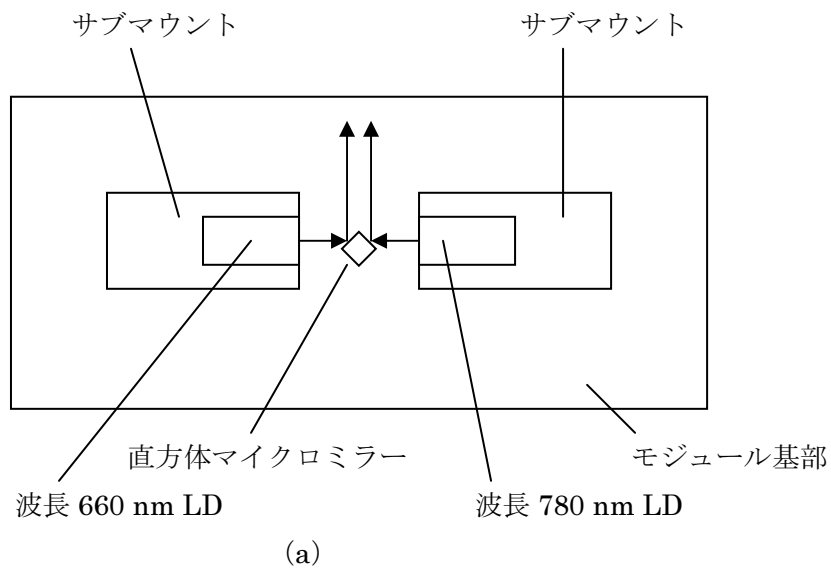


図 7.5 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの構成を示す模式図。(a) 上面図、(b) 正面図。矢印はレーザーの出射方向を示す。

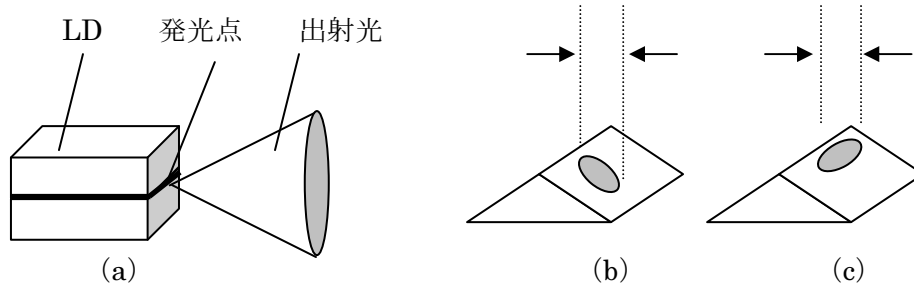


図 7.6 LD の放射パターンと反射面の配置を示す模式図。(a) 楕円形に放射される LD からの出射光。(b) 縦長の状態で反射面に入射した LD 光。(c) 横長の状態で反射面に入射した LD 光。

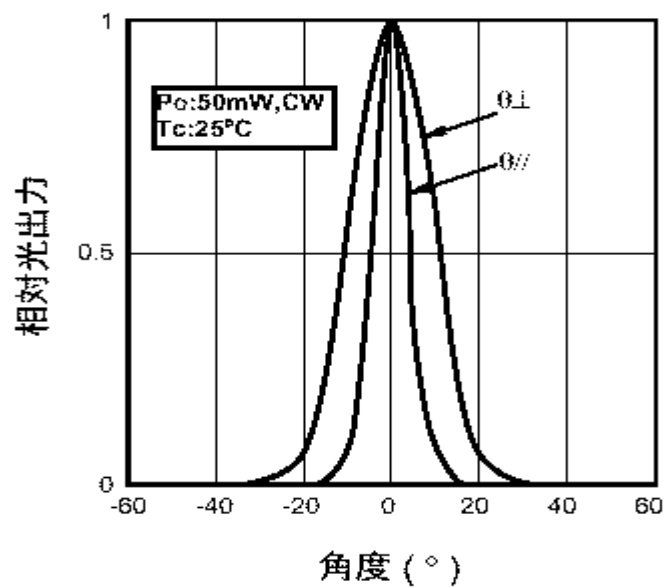


図 7.7 LD の放射パターン例（三菱電機製、波長：660 nm、水平ビーム広がり角： $\theta //$ 、垂直ビーム広がり角： $\theta \perp$ ）。

表 7.1 LD（三菱電機製、波長 660 nm、780 nm）のビーム広がり角（相対光出力の $1/e^2$ における角度）の例。水平ビーム広がり角（ $\theta //$ ）と垂直ビーム広がり角（ $\theta \perp$ ）を示す。

波長 (nm)	$\theta //$ (°)	$\theta \perp$ (°)
660	8.5	22
780	9.0	20

7.5.2 直方体マイクロミラー用マスクの設計・作製

直方体マイクロミラーの作製工程の大きな流れは、エッチングマスクの設計・作製、Si基板への異方性エッチングによる棒状のSiミラー部の作製、ダイシングによる各素子への個片化からなる。以下に詳細を示す。

まず、エッチングマスクの作製手順を示す。

(1) 設計、CAD入力

マスクの設計を行い、R-CADによるCAD入力を行った。図7.8に、マスク形状の概略図を示す。マスクの各辺に設定したテーパー角を α とする。 α を設けることで補償マスクとしてエッチング開始点を作り出すことを目的とする。 α を 0° とした直線形状のマスクではエッチング開始点を制御できず、様々な位置からエッチングが開始される。オリエンテーションフラットから予想される(111)面と実際の(111)面は誤差をもつため、エッチング開始点を各素子の1側面に対して1点にする目的でテーパー角を用いた。実験では、 α が $0 \sim 7^\circ$ の設定で1チップの中に盛り込んだ。1チップはエッチングされる箇所の面積が縦9 mm (α が異なる幅250 μm のミラー部と溝部を交互に配置)、横8.5 mmとした。ダイシング後には、エッチングされない箇所を含めて15 mm角を1チップとして取り出せるようにした。図7.9に示すように、1枚のウェハー内で同チップが21チップ作製できるように、マスクを設計した。1チップの拡大図も示しており、図7.9では溝を5つ記しているが、実際の数値は12とした。(111)面と(110)面の交角が 35.26° であることから、オリエンテーションフラットの水平方向との角度を 35.26° とし、幅300 μm のオリエンテーションフラットのラインが描画されるようにした。

(2) 電子線用レジスト塗布

石英基板表面にCr膜が形成されているマスクブランクスをクリーンオープン（中央理研製）中で 190°C 、15分間のベークを施すことにより、水分除去を行った。その後、マスクブランクス表面に電子線用レジスト（東京応化工業製、OEBR1000、ポジ型）を塗布し、スピナーを用いて一定膜厚にした。塗布条件は、回転数2000 rpmで30秒とした。その後、クリーンオープン（エース技研製）にて 190°C 、30分のプリベークを行い、レジストを硬化させた。

(3) 電子線描画

設計したマスクとなるようにコンピュータ入力し、電子線描画装置（エリオニクス製、ELS3700ULH）を用いてマスク基板の電子線描画を行った。露光条件はCr乾板上で1 μm が解像される条件であり、加速電圧：20 kV、ビーム電流： $1 \times 10^{-8} \text{ A}$ 、ドーズ：0.5 μsec 、ピッチ：10とした。電子線描画後に、電子線用レジストであるOEBR1000に対応したOEBR1000現像液にマスク基板を4分間浸し、現像を行った。その後、IPAによるリンスを1分間行った。ポジ型の電子線用レジストであるため、電子線が照射された箇所は除去された。

(4) Crエッチング

マスク基板をCrエッチング専用液（硝酸セリウム2アンモニウム181 g、酢酸48 cc、水952 ccの混合液）に浸すことで、現像で除去された電子線用レジスト箇所に対応するCr膜を完全に取り除いた。その後、マスク基板を取り出し、純水で1次、2次洗浄を行った。

(5) 電子線用レジスト除去

パッドに用意したアセトンを用いて、マスク基板を洗浄し、電子線照射が施されなかった箇所の電子線用レジストを除去した。その後、1次、2次洗浄を各数分間行った。

このようにして、マスク表面に光が透過する箇所と光が透過しない箇所を形成した。光が透過する箇所は石英基板部に対応し、光が透過しない箇所はCrが表面に形成されている箇所に対応する。

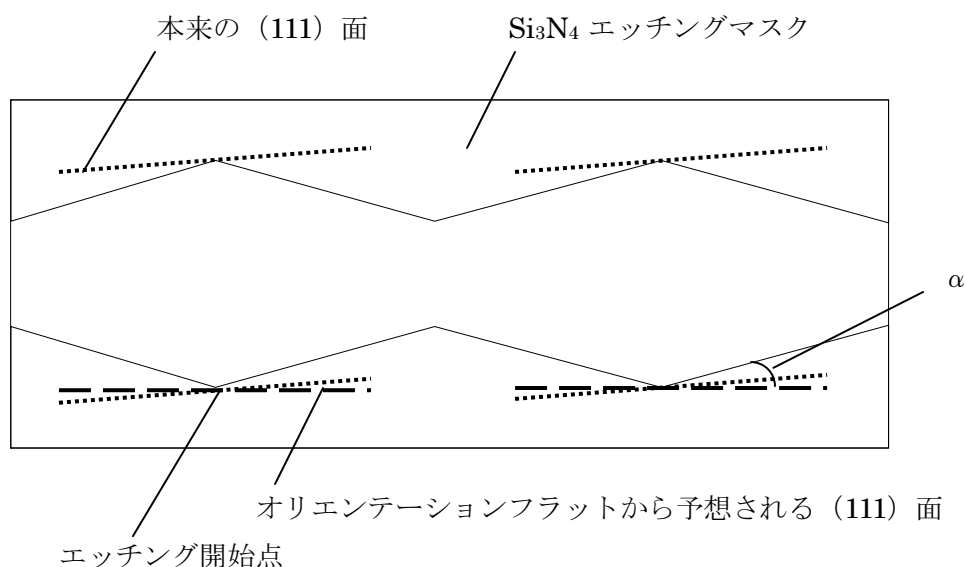


図 7.8 直方体マイクロミラー作製におけるエッチングマスク形状。

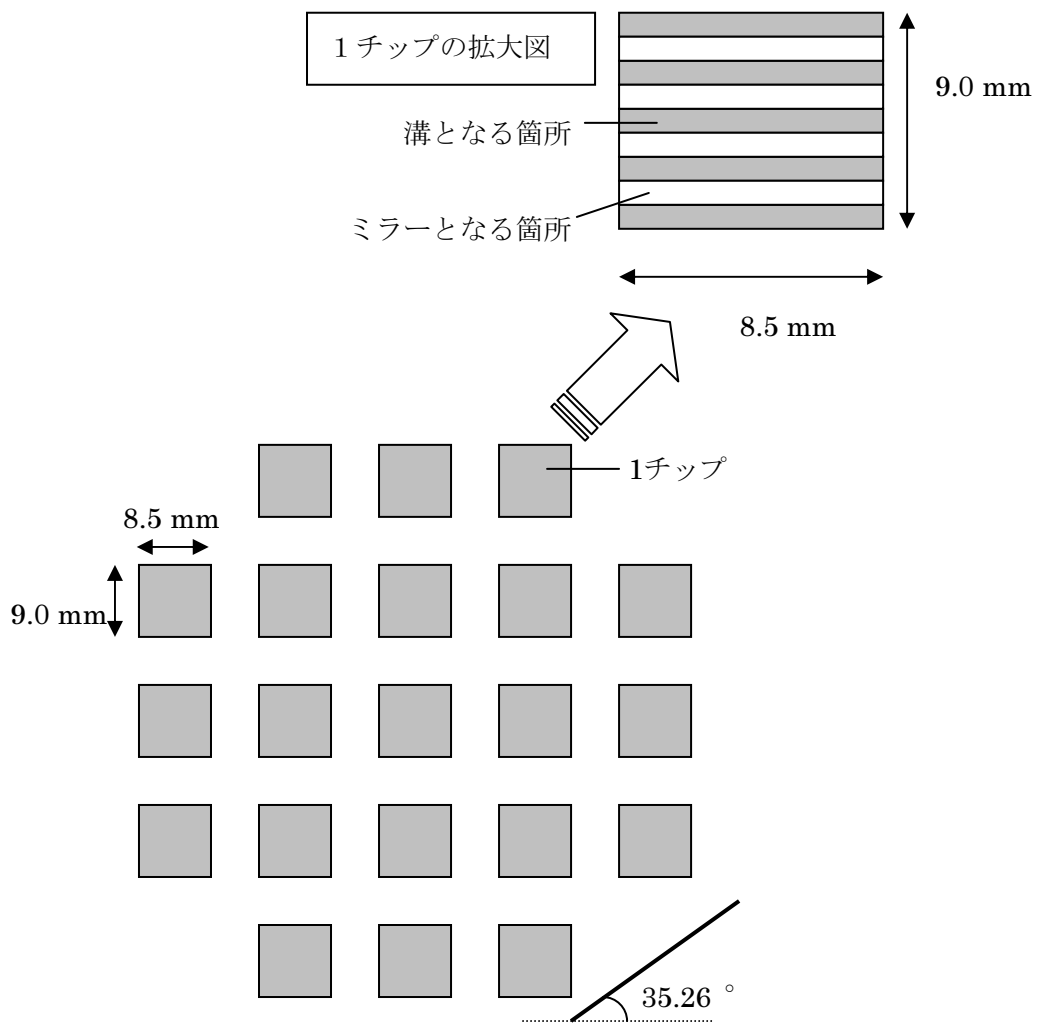


図 7.9 ウェハー内の 21 チップの設計模式図。

7.5.3 直方体マイクロミラー作製工程

図7.10をもとにSiマイクロミラーの作製工程の概要を示す。

Si基板（大阪特殊合金製）は、厚み200 μm の4インチウェハーであり、チョクラルスキー法を用いて作製されたものを用いた。（110）面をオリエンテーションフラットとし、基板の両面は研磨されている。表面に減圧気相成長法（Low-Pressure Chemical Vapor Deposition : LPCVD）により、窒化珪素膜（ Si_3N_4 ）が厚さ100 nm成膜されている。

（1）フォトリソグラフィ

Si基板表面の水分を除去した後、スピナー（ミカサ製）によってレジスト（OFBR800）を基板表面に塗布した。塗布条件は、回転数2000 rpmで32秒、1秒間隔をおいて4000 rpmで2秒とした。その後、クリーンオープン（中央理研製）で85 $^{\circ}\text{C}$ 30分のプリベークを行った。Si基板をマスクアライナー（大日本スクリーン製、DSP-223A2）にセットし、オリエンテーションフラットの方向が ± 1 度以下の角度精度で合うようにマスクにアライメントした後、露光量140 mJでワンショット露光を行った。そのSi基板をNMD-Wに1分間浸し、その後、水に1分間浸すことで現像を行った。最後に、130 $^{\circ}\text{C}$ 、30分のポストベークを行った。

（2）反応性イオンエッチング（Reactive-ion etching : RIE）

RIE装置（日本真空技術製、小型ドライエッチング装置、CSE-1210）を用いてレジスト下の窒化膜をドライエッチングした。ドライエッチング反応気体として CF_4 と H_2 を体積比25 : 15.3で用いた。圧力0.05 Torr、高周波電圧400 Wの条件で5分間行った。

（3）アッシング

アッシング装置（東京応化工業製）を用いてSi基板上のレジストを完全に除去した。Si基板を装置にセットした後に0.1 Torr以下の真空度となるまで真空引きを行った。その後、反応気体である O_2 を導入し、1.0 Torrとなるようにガス流量を調整した。RFをONにし、パワーを400 Wとして10分間のアッシングを行った。

（4）ダイシング

ダイシングソー（ディスコ製）を用いて1枚のSi基板を21チップに分割した。

（5）異方性エッチング

Siのエッチング液としては、KOH水溶液を用いた。通常のミラー作製ではエッチング濃度、温度を定めてエッチングを行った。また、面精度のエッチング条件依存性を調べる実験では、エッチング温度は50～80 $^{\circ}\text{C}$ 、水溶液濃度は20～50 wt%の範囲内で、1条件に対し、1チップのエッチングを行った。

厚さ200 μm のSi基板に対して、エッチングが底面まで貫通し、エッチングが完了したと判断した後に、それまでのエッチング時間の1割の時間だけさらに放置し、その後、チップを取り出した。水溶液から取り出したチップに対して、水による1次、2次洗浄を行った。その後、IPAに数秒浸して、取り出し、自然乾燥させた。

（6）窒化膜除去

異方性エッチングが完了したチップとリン酸を石英ビーカーに入れ、ホットプレートを用いて 180 °C に熱し、10 分間放置することで Si_3N_4 を除去した。

(7) RCA 洗浄

RCA 洗浄は HCl (37 %) : H_2O_2 (30 %) : H_2O を体積比 1 : 1 : 6 で混合した溶液を用いた SC-2 洗浄を行った。まず、混合液の入った石英ビーカーを 80 °C に熱し、10 分チップを浸した。その後、石英ビーカーに純水を流して冷却し、チップをリンスタンクに移し、超純水で 20 分間リンスした。SC-2 洗浄は SC-1 (成分 : $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) に不溶のアルカリイオンや Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} などの陽イオンの除去を目的としており、本実験では K^+ の除去を目的とする。

(8) 反射膜形成

イオンミキシング装置 (日新電機製、型式 : IVD-D-800-S-A) を用いた斜め 45 ° 蒸着により反射面として Ti/Au 膜を形成した。まず、Ti を 100 Å 蒸着し、その 2 時間後に Au を 1000 Å 蒸着した。

図 7.11 に、Au の反射率測定結果を示す。直方体マイクロミラーはビーム広がりを持つ光学系に、光軸に対して斜め 45 ° に配置されるため、入射角度が 35 °、45 °、55 ° における反射率を実測した。入射光の偏光方向により S 偏光、P 偏光となるが、直方体マイクロミラーの配置では P 偏光入射となる。図中で 35_S は入射角 35 °、S 偏光のデータを示している。反射の際には P 偏光が反射し、P 偏光に対しては波長 660 nm では 94~95 %、780 nm では 96~97 % の反射率が得られている。偏光方向が異なる赤色 LD を用いることが出来れば、97~98 % の高反射率を期待出来る。

面精度のエッチング条件依存性を調べる実験では、Si 表面を直接評価するため、RCA 洗浄および Ti/Au 膜蒸着は行わなかった。

(9) ダイシング

エッチングされた溝の長い方向と垂直な方向にダイシングを行って各素子に切断した。

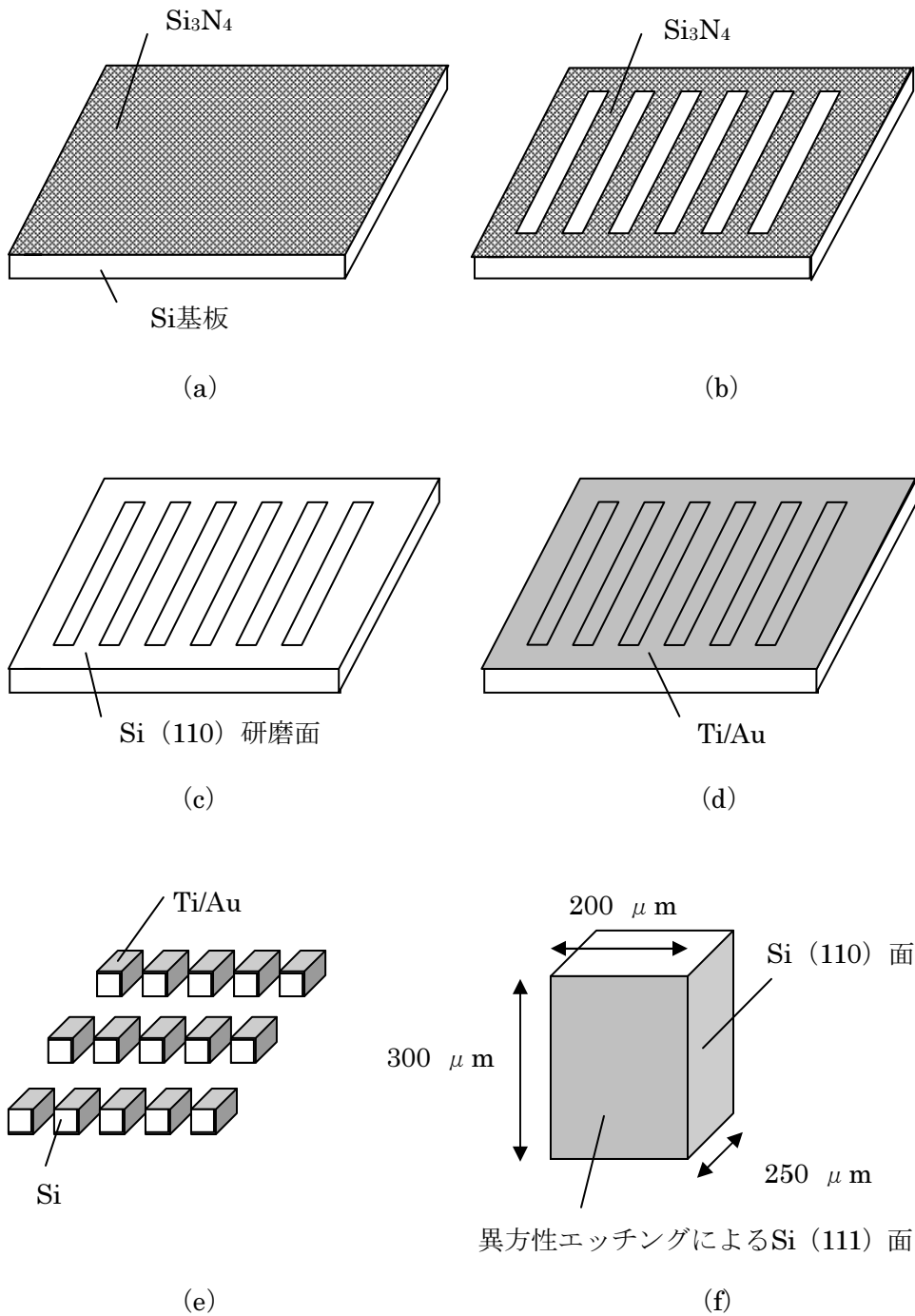


図 7.10 直方体マイクロミラー作製プロセスを示す模式図。(a) Si_3N_4 が成膜された Si 基板。(b) Si_3N_4 マスクのパターニングと異方性エッチング後の Si 基板。(c) Si_3N_4 マスク除去後の Si 基板。(d) Ti/Au の 45° からの斜め蒸着後の Si 基板。(e) ダイシングにより各素子に分割される。(f) 直方体マイクロミラー完成図。異方性エッチングによる(111)面と鏡面研磨による(110)面がミラー面として利用される。

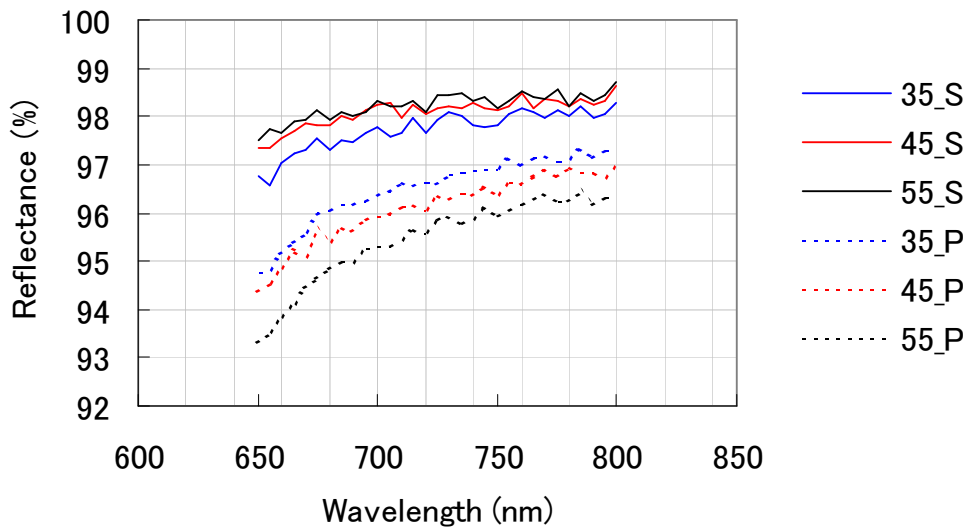


図 7.11 Au の反射率の波長依存性。

図 7.12 に、異方性エッチング前後の直方体マイクロミラーの外観写真を示す。図 (a) は異方性エッチング前のエッチングマスクである窒化膜の形状を示す。図 (b) は、異方性エッチング後の Si 基板に形成された溝の形状を示す。図 (b) より、テーパのついたマスクによりほぼ直線状の Si の溝が作製されていることがわかる。マスクのテーパ箇所はその下側に Si が存在しないことにより、他の箇所とコントラストがついて観察されている。

図 7.13 に、さらに工程を進めた後の試料の外観写真を示す。図 (a) は異方性エッチング後にマスクも除去して、観察した反射面の形状を示す。図 (b) は、Ti/Au 反射膜を蒸着し、その後、ダイシングを行った反射面の形状を示す。図 (a) にて一定間隔に見られる線状の段差は、図 7.12 (a) に対応しており、素子の区切り（各エッチング開始点の中間位置）を示す。ダイシングの際には、ミラー面に段差を含まないように、段差の箇所がダイシングライン上となるように各素子に切り出した。図 7.13 (c) は、作製された直方体ミラーを多数配列した外観写真を示す。

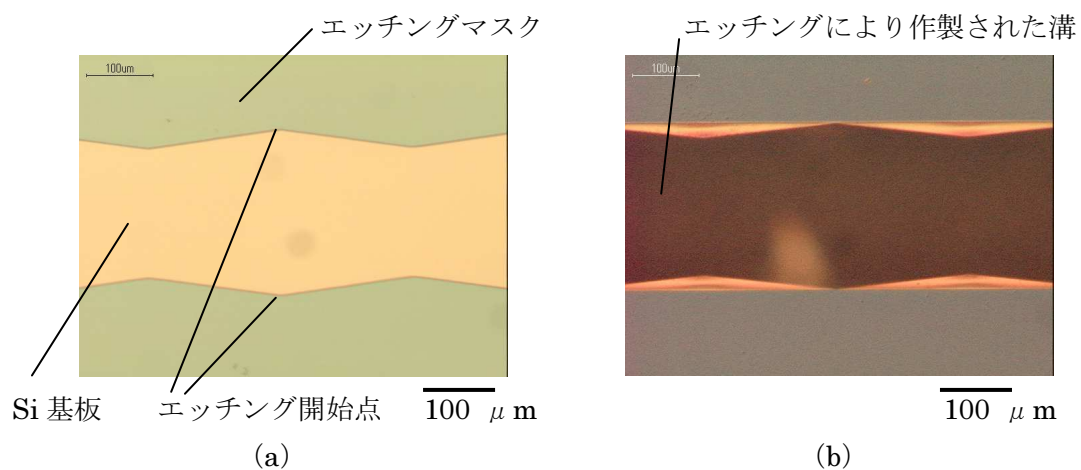


図 7.12 直方体マイクロミラー作製工程における外観写真。(a) エッチングマスク形状、(b) 異方性エッチング後の形状。

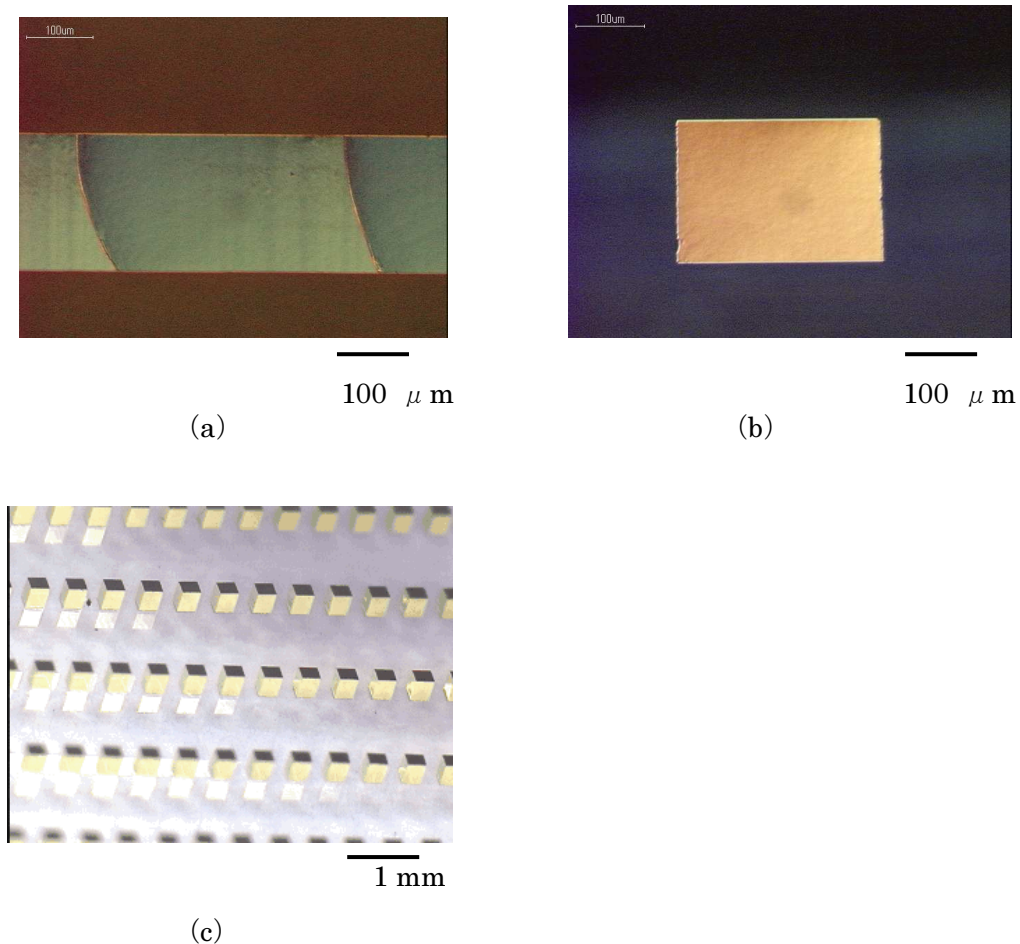


図 7.13 直方体マイクロミラーの外観写真。(a) 異方性エッチングで形成し、マスクも除去後に観察した反射面の形状、(b) Au 蒸着、ダイシング後の反射面形状、(c) 完成した多数の直方体マイクロミラー。

7.5.4 面精度の評価方法

直方体マイクロミラー、および折り返しミラーにおいてはエッチングされた面が反射面として利用される。したがって、LD 光が散乱や波面の乱れを生じない、良好な面精度をもつミラー面を作製する必要がある。1CAN2LD における光学仕様としては、実際のレーザのビーム径 ($100\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の楕円形状) を測定領域として自乗平均平方根粗さ (rms) が $\lambda/50$ 以下である。例えば、光源波長が $660\ \text{nm}$ の場合には、rms の光学仕様は $13\ \text{nm}$ となる。

Si 表面の面精度はエッチング条件である KOH 水溶液濃度、エッチング温度に依存する。面精度が良好となるエッチング条件を明らかにすることを目的とし、KOH 水溶液濃度、エッチング温度を条件パラメーターとした実験を行った。

試料は Ti/Au 膜が形成されていない直方体マイクロミラーとした。前述の作製方法により、Si 基板に幅 $250\ \mu\text{m}$ の長い溝を形成して幅 $250\ \mu\text{m}$ の直方体マイクロミラー部を作製し、その後、端部をダイシングによりカットし、棒状の Si を評価試料とした。エッチング液である KOH 水溶液の濃度は $20\sim 50\ \text{wt}\%$ 、エッチング温度は $50\sim 80\ ^\circ\text{C}$ での 13 条件での実験を行った。

面精度評価は、三次元表面構造解析顕微鏡 (キャノン製、Zygo New View 5000) を用いて行った。測定系は、走査型白色干渉計になっており、参照光と測定光との光路の差から生じる明暗線の干渉縞を利用する。光源からの光束が干渉系内で 2 つに分割され、一方は内部参照面に向かい、他方の光は試料に向かう。参照面と試料面から反射された 2 つの光は干渉計内部で結合・合成され、明暗の干渉縞が生じる。周波数領域解析により、三次元干渉像が定量的な三次元像に変換される。

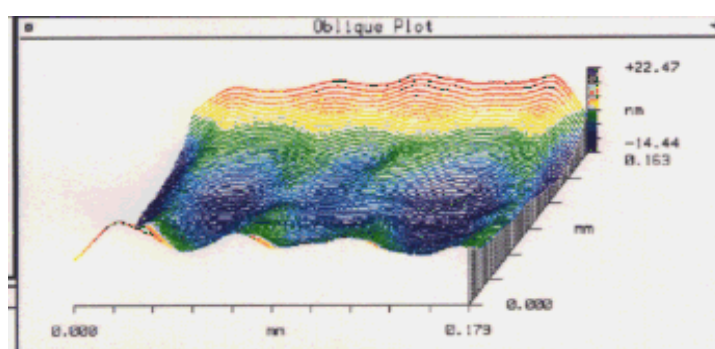
面精度の評価パラメーターとしては、rms のほか、中心線平均粗さ (Ra)、最大高さ (Rt、PV) も求めた。Rq は高さの標準偏差、Ra は高さの和の平均、Rt は最も高い高さ (山) と最も低い高さ (谷) の間の絶対値である。本論文では、rms のほかに Ra、Rt に関しても求めたが、傾向がほぼ一致したため、rms のみを指標とした。

7.5.5 面精度の測定結果

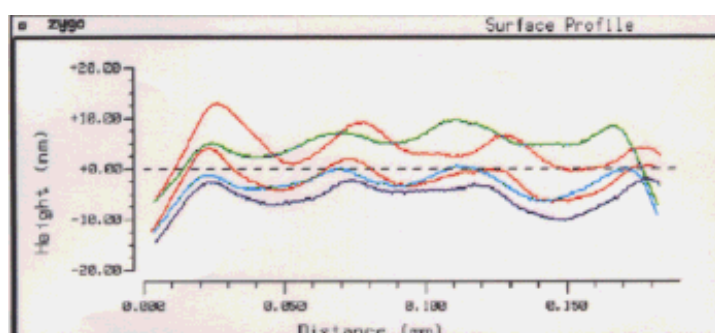
図 7.14 に、KOH 濃度 $45\ \text{wt}\%$ 、温度 $70\ ^\circ\text{C}$ のエッチング条件にて作製した Si マイクロミラー表面の面粗さを示す。測定領域は $160\ \mu\text{m} \times 180\ \mu\text{m}$ の長方形領域とした。各図において、図 7.14 (a) は所定の測定範囲にて得られた反射光と参照光の干渉光の振幅を三次元的に表した様子であり、図 7.14 (b) は、いくつかの断面での振幅を示す。図 7.14 は $\alpha = 0^\circ$ での作製、すなわちテーパ角を設けていない直線形状マスクを用いた場合に対応し、PV は $36.9\ \text{nm}$ 、rms は $6.2\ \text{nm}$ であった。図 7.15 に、 $\alpha = 2^\circ$ での作製の面粗さを示す。PV は $143.0\ \text{nm}$ 、rms は $27.4\ \text{nm}$ であった。実際のビーム径 ($100\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の楕円形状) とは異なる測定領域では、 $\alpha = 0^\circ$ の作製にて、rms が $13\ \text{nm}$ 以下という光学仕様を満たすのに対し、マスクテーパ角度をつけた場合には、この測定領域では光学仕様を

満たさないことがわかる。

図 7.14、図 7.15 の評価結果をもとにマスクテーパー角度の比較を行うと、本実験からは、マスクテーパー角 α に関しては、マスクテーパー角を設けない場合の方が、設けた場合よりも **rms** の値が小さくなった。しかし、マスクテーパー角を設けないときには面にうねりが生じ、さらに測定領域の選択によって値にばらつきが見られた。したがって、うねりが見られる面に反射されたスポットの形状は、反射前のスポット形状と同一にはならず、波面に乱れが生じると推測される。一方、マスクテーパー角を設けた際には、高さの面分布はなだらかであり、測定領域をビーム径領域とした際には **rms** は小さくなり、仕様を充分満たす範囲の小さい値である。以上より、良好なスポットを発する直方体マイクロミラーを面精度ばらつきが少なく作製するには、マスクテーパー角を設けた方が良いと考えられる。

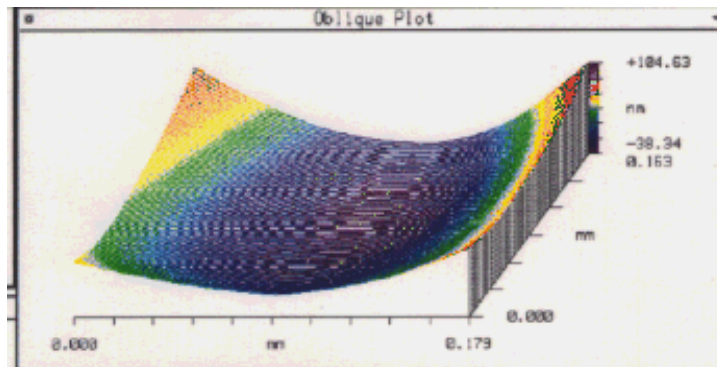


(a)

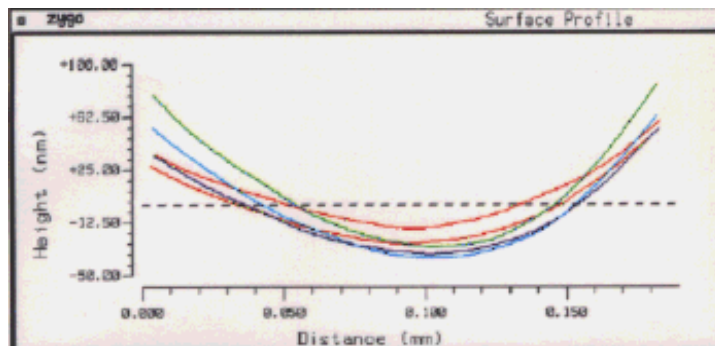


(b)

図 7.14 マスクテーパー角度を 0° としたマスクを用い、KOH 水溶液濃度 45 wt%、エッチング温度 70°C にて作製した Si マイクロミラー反射面の表面粗さの評価結果例。PV は 36.9 nm、rms は 6.2 nm である。(a) 面粗さの三次元分布図。(b) いくつかの断面での高さを示す図。



(a)



(b)

図 7.15 マスクテーパー角度を 2° としたマスクを用い、KOH 水溶液濃度 45 wt%、エッチング温度 70°C にて作製した反射面の表面粗さの評価結果例。PV は 143.0 nm、rms は 27.4 nm である。(a) 面粗さの三次元分布図。(b) いくつかの断面での高さを示す図。

7.5.6 面精度のエッチング条件依存性

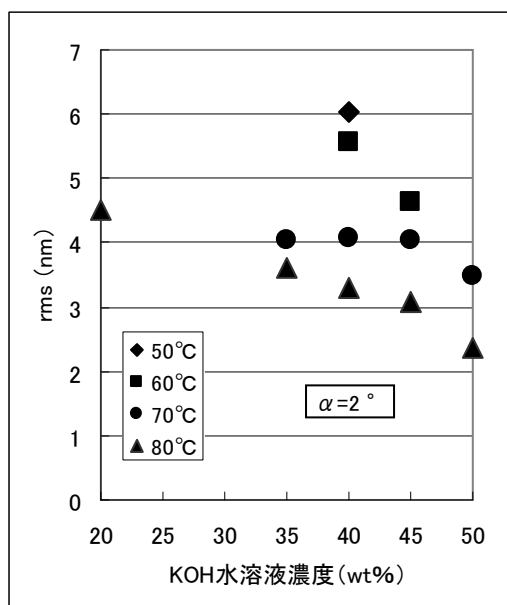
直方体マイクロミラーの面精度のエッチング条件依存性を調べるため、KOH 水溶液の濃度 20~50 wt%、エッチング温度 $50\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲内の 12 条件で実験を行った。表 7.2 に、厚み $200\ \mu\text{m}$ の Si 基板をエッチングにより貫通するのに要したエッチング時間を示す。顕微鏡観察によりエッチングの貫通を判断し、貫通開始に要した時間の 1 割の時間だけさらにエッチング液に試料を浸して最終的な貫通完了時間とした。表より、エッチング液である KOH 水溶液濃度が薄く、温度が高いほどエッチング時間は短いことがわかる。エッチング時間が短いことはエッチング速度が大きいことに対応する。

面粗さは、実際の LD ビーム径に合わせて $100\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ の楕円形領域で測定した。面粗さの濃度依存性を図 7.16 に示す。図 (a) はマスクのテーパー角度は 2° 、図 (b) では 3° である。KOH 水溶液濃度が濃く、温度が高いほど rms が小さいことがわかる。光ピックアップを組む場合には使用される LD 光は $100\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ の楕円形状で直方体

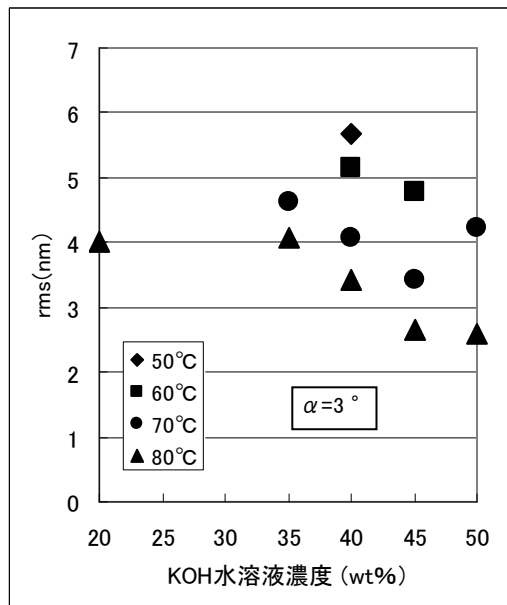
マイクロミラーに入射する。その場合の rms の仕様値は 13 nm ($\lambda/50$) であり、各エッチング条件において、光学仕様を満たすことがわかる。また、テーパ角は $0 \sim 7^\circ$ で実験を行ったが、この範囲内での面精度の角度依存性はないことも明らかになった。

表 7.2 Si 基板 (厚み 200 μm) 貫通完了に要した時間の KOH 水溶液濃度、温度依存性。

濃度／温度	50 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$	70 $^\circ\text{C}$	80 $^\circ\text{C}$
20 wt%				77 分
25 wt%				
30 wt%				
35 wt%			152 分	92 分
40 wt%	625 分	288 分	165 分	114 分
45 wt%		422 分	207 分	138 分
50 wt%			256 分	164 分



(a)



(b)

図7.16 エッチング液温度50～80 $^\circ\text{C}$ で作製したSi (111面) の面粗さ。(a) $\alpha = 2^\circ$ 、(b) $\alpha = 3^\circ$ 。

図 7.17 に、KOH 水溶液濃度 40 wt%、エッチング温度 60 °Cにおける、ビーム径領域で測定した面粗さの結果を示す。 $\alpha = 2^\circ$ として作製した。右上図が所定の測定範囲にて得られた反射光と参照光の干渉光の振幅を三次元的に示した図であり、左下図が測定された一断面での振幅を示す。PV は 29.4 nm、rms は 6.4 nm であり、光学仕様を十分に満たすことがわかる。

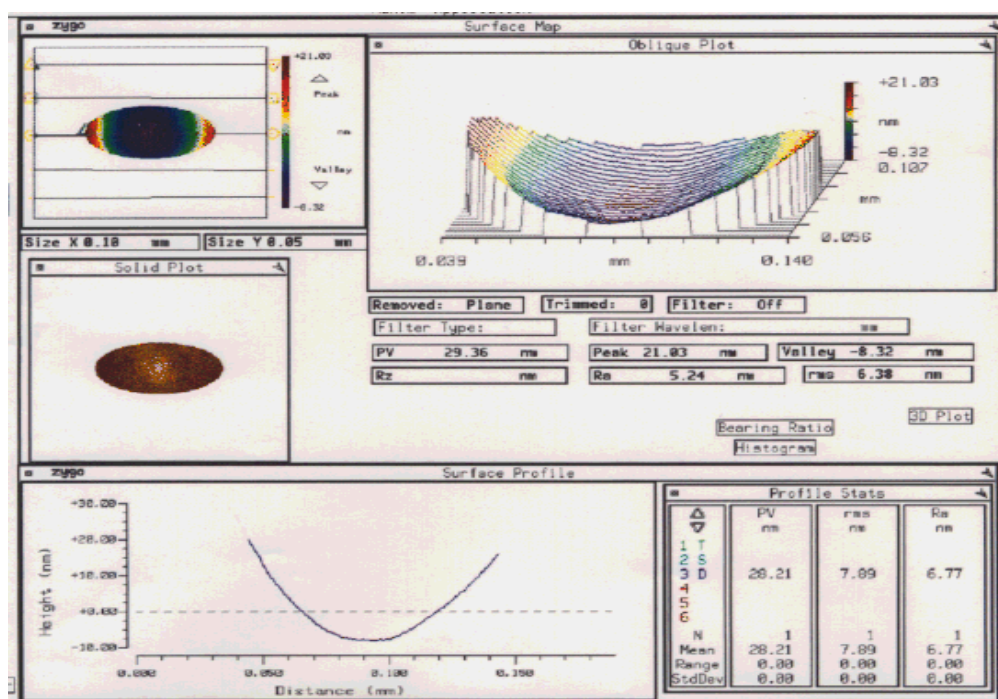


図 7.17 KOH 水溶液濃度 40 wt%、エッチング温度 60 °Cにて作製した (111) 面の面粗さの測定結果例。PV は 29.4 nm、rms は 6.4 nm。

マスクを2回にわけて作製したことによるOFの角度合わせの誤差から、作製された直方体マイクロミラーの面精度に違いが出ることがわかった。図7.18にオリエンテーションフラットの精度が異なる12チップと4チップの面粗さを示す。試料①（12チップ）と試料②（4チップ）において、マスクのオリエンテーションフラットの方法は若干異なる。同じエッチング条件で直方体マイクロミラーを作製しても、オリエンテーションフラットの精度が異なると、エッチング後の形状が図7.18のような左右対称の形状とは若干異なり、いくつかの端部では丸みを帯びているものの、他の端部ではやや平坦になる場合がある。このような現象が面精度の結果に違いを生じる要因である可能性がある。同じオリエンテーションフラット精度をもつSi基板の中ではエッチング後の形状はほぼ類似しており、 α が0~7°の範囲では角度依存性はないが、オリエンテーションフラットの精度自体が異なるとエッ

チング形状が異なることから面精度が異なる可能性がある。図7.18に示す結果は、推測の域でしか要因を議論できないが、同じオリエンテーションフラット合わせの精度をもつチップを用いた場合には、エッチング条件に依存する面粗さの傾向が見られており、傾向を把握するためには同じオリエンテーションフラット精度の試料を用いることが必要であることがわかる。

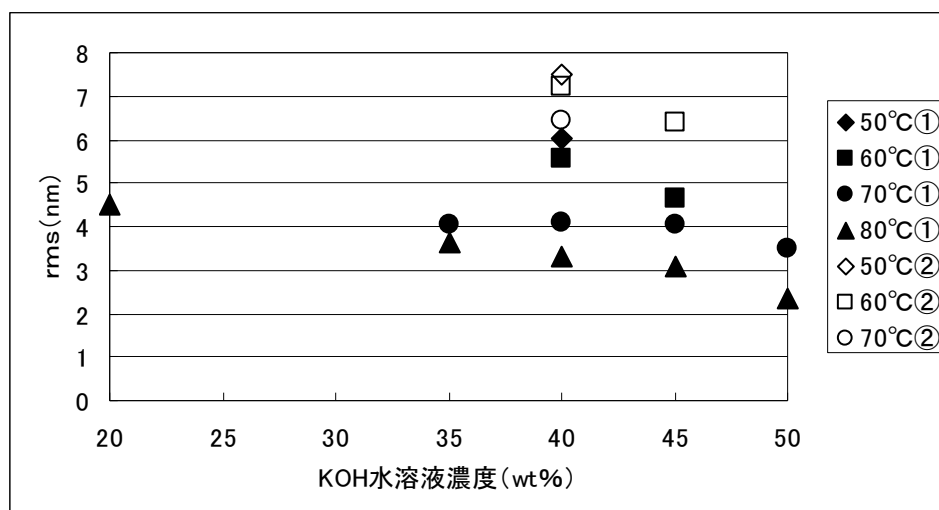


図 7.18 オリエンテーションフラット合わせ精度が異なることによる面精度の違い。試料①と試料②は異なる合わせ精度で作製された。

7.5.7 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの構成

直方体マイクロミラーを用いた 1CAN2LD の LD/PD ユニットの設計模式図を図 7.19 に示す。LD、サブマウント部の設計模式図を図 7.20 に示す。当初サブマウントは 2 つの LD にそれぞれ独立したものを考えたが、2 つの LD の発光点高さ (Y 軸方向) ずれが数 μm の精度を必要とするため、通常サブマウントの寸法精度 ($\pm 20 \mu\text{m}$) では困難なため、一体型の構造とした。図 7.19、図 7.20 には LD からの出射光も記載されており、放射角は水平方向 $\pm 7.7^\circ$ 、垂直方向 $\pm 20^\circ$ で表現されている。ミラーによる反射後の光軸間の距離は $100 \mu\text{m}$ となるように設計した。サブマウントの X 方向の寸法が $1000 \mu\text{m}$ と大きいのは、ダイボンディングを行う時にコレットが LD に触れないようにするためである。

LD/PD ユニットの試作工程を以下に示す。

- (1) 2LDダイボンディング
- (2) 直方体マイクロミラー接着
- (3) サブマウント・ダイボンディング

- (4) LDワイヤーボンディング
- (5) 信号検出用フォトダイオード・ダイボンディング
- (6) モニター用フォトダイオード・ダイボンディング
- (7) フォトダイオード・ワイヤーボンディング
- (8) キャップ溶接 (キャンシール)

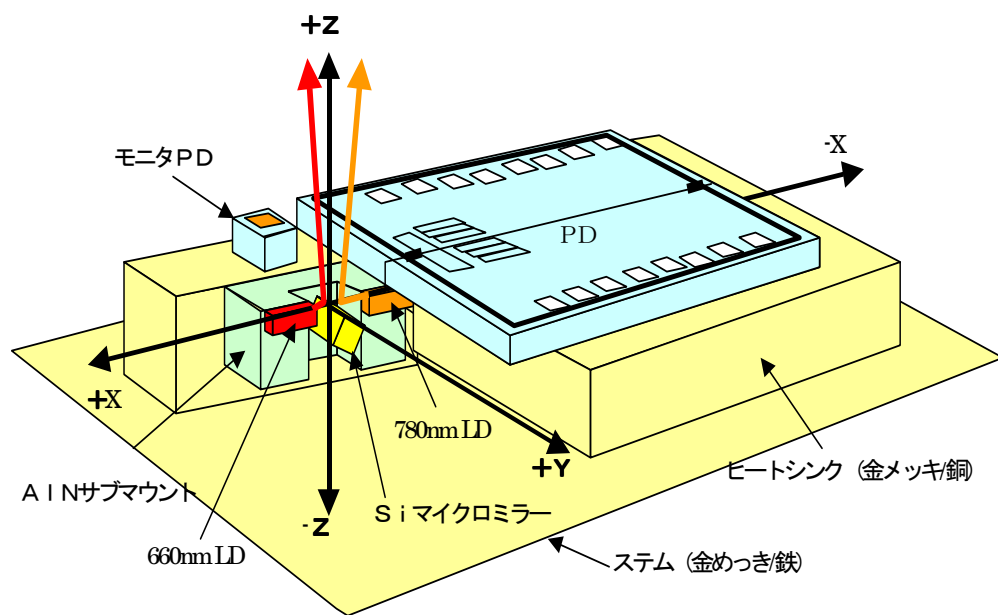
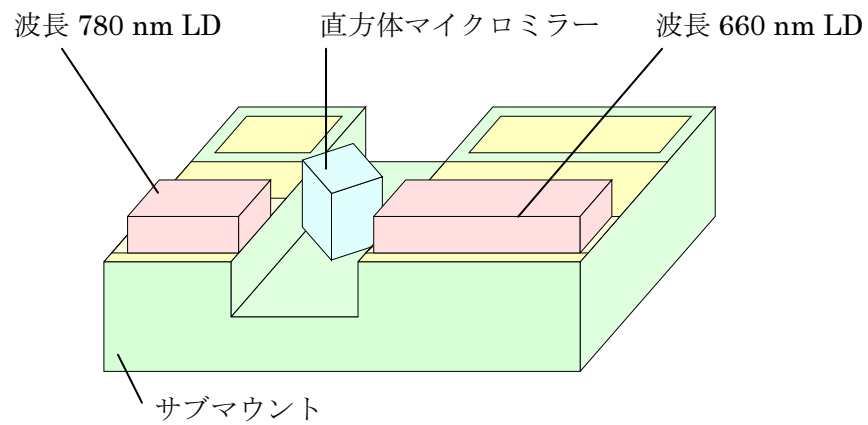
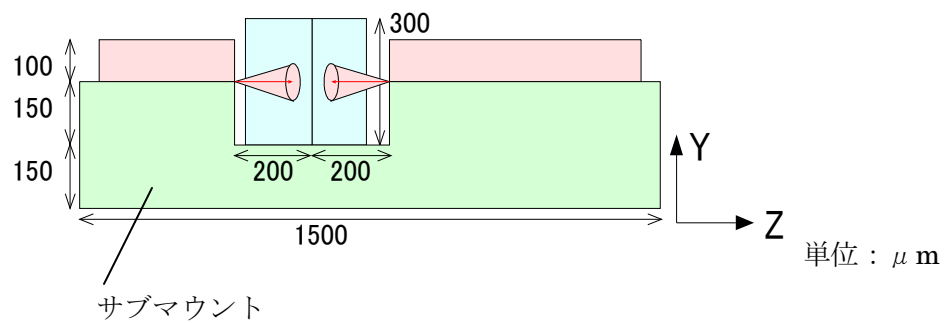


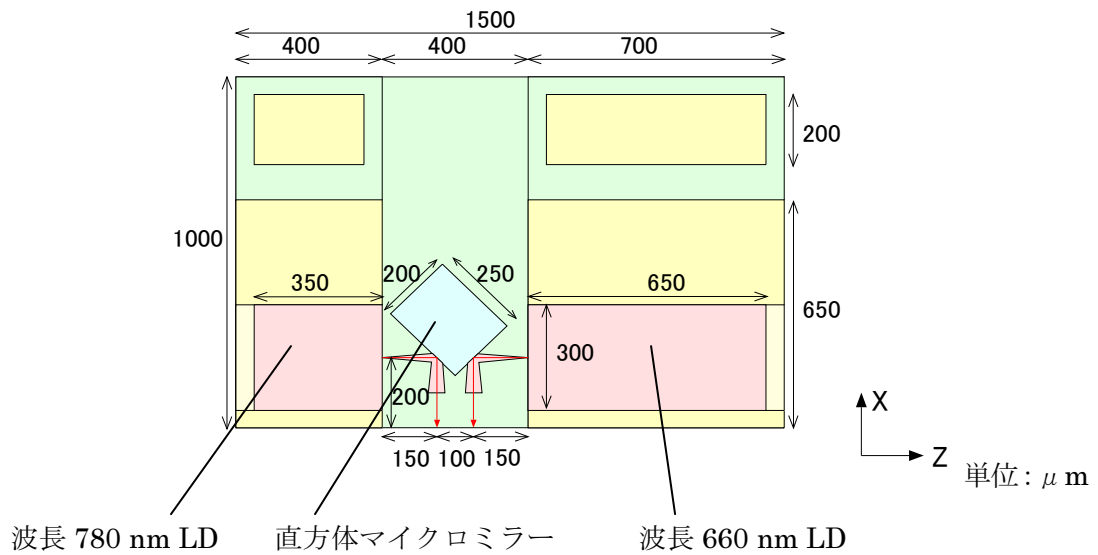
図 7.19 直方体マイクロミラーを用いた LD/PD ユニットの設計模式図。



(a)



(b)



(c)

図 7.20 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの設計。(a) 斜視図、(b) 側面図、(c) 上面図。

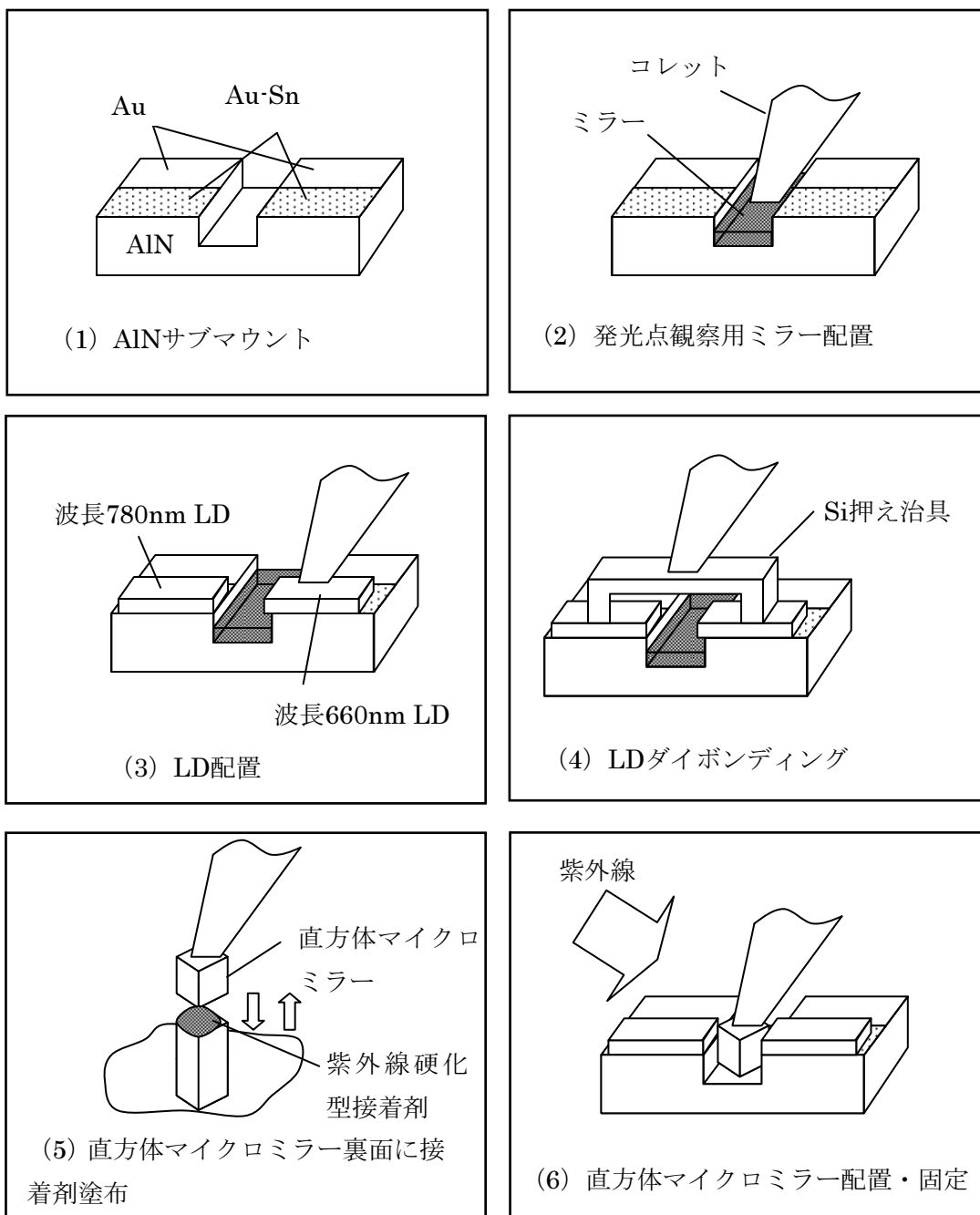


図 7.21 直方体マイクロミラーを含む LD 光源部の実装工程を示す模式図。

7.5.8 直方体マイクロミラーを用いた光ピックアップの試作・評価

図 7.22 に、試作した直方体マイクロミラーを用いた LD /PD ユニットの外観写真を示す。レイアウトは図 7.20 に対応する。

図 7.23 に、直方体マイクロミラーを用いた LD ユニットのスポット形状例を示す。X 方向と Y 方向の 2 方向における光強度を示しており、ミラー反射後に 2 波長無限系レンズを用いた場合の結果である。反射の有無でスポット形状がほぼ変化していないことが確認できた。

図 7.24 に、ホログラムユニットでのスポット径分布例を示す。ホログラムユニットは 5 試料用意し、さらにシミュレーションによる計算を行った。CD 用レーザ試料 4 を除き、2 種類のユニットにて、ほぼ同一の値を示しており、シミュレーション結果ともほぼ一致した。

以上の結果をまとめると、図 7.23 よりスポット形状では反射後に形状変化が無く、図 7.24 よりスポット径はシミュレーション値と同程度の値を示していることから、直方体マイクロミラーの反射面精度が実用レベルにあることを確認できた。

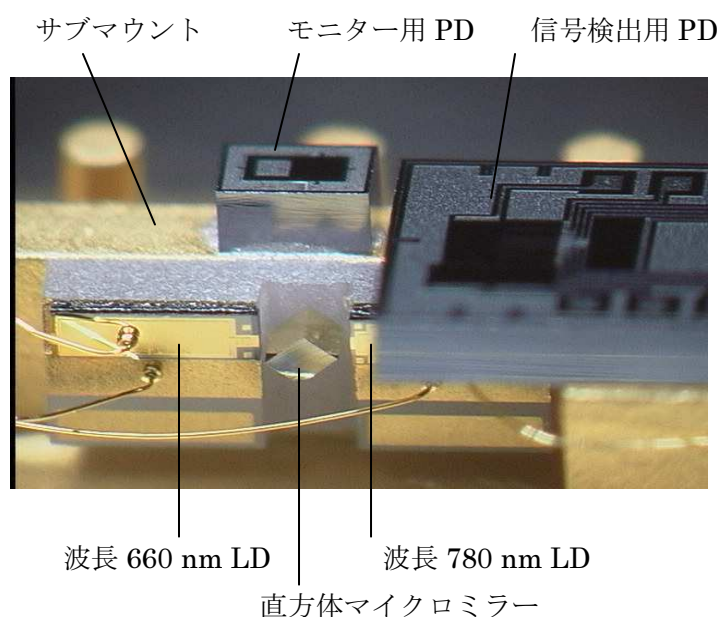


図 7.22 直方体マイクロミラーを用いた LD/PD ユニットの外観写真。

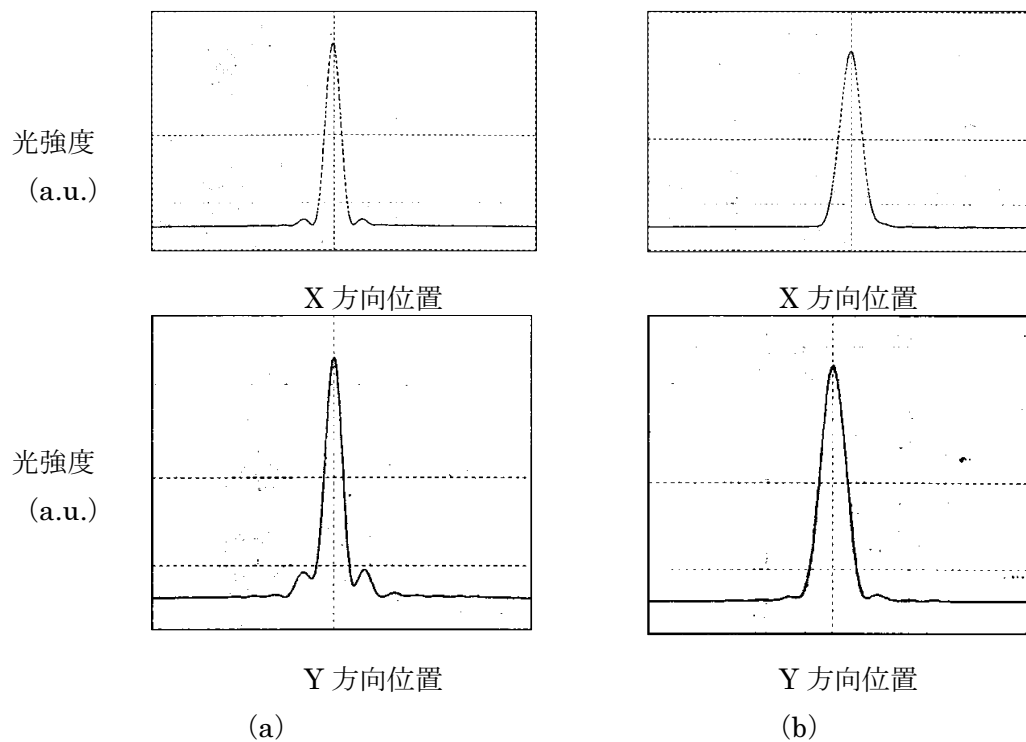


図 7.23 直方体マイクロミラー反射光のビームスポット形状。横軸は測定位置、縦軸は光強度を示す。直交する 2 方向 (XY 方向) について示す。(a) 波長 660 nm LD、(b) 波長 780 nm LD。

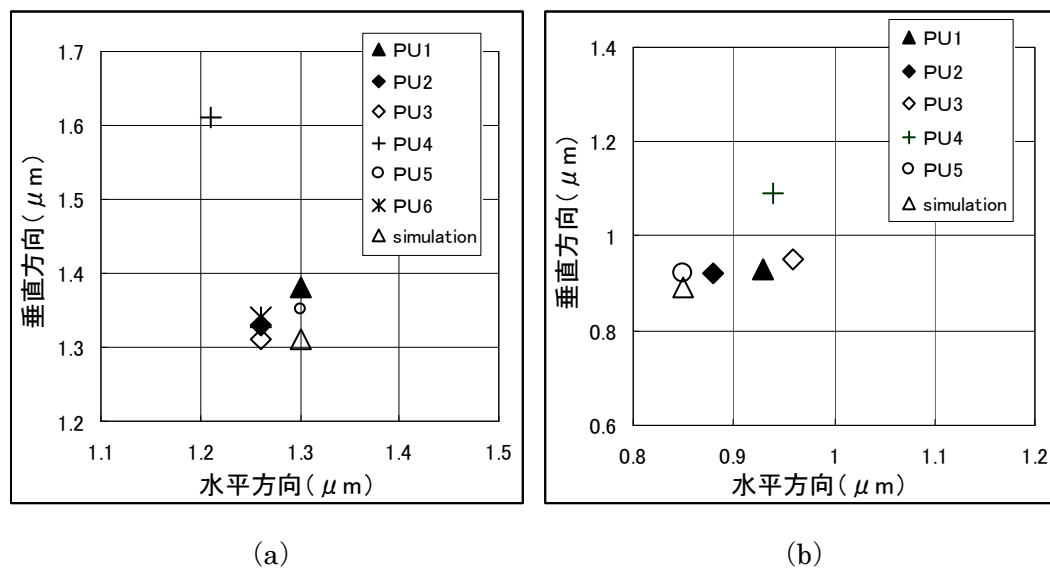


図 7.24 ホログラムユニットでのスポット径分布 (水平、および垂直方向)。(a) 波長 660 nm LD、(b) 波長 780 nm LD。

7.6 折り返しミラーの作製と評価

7.6.1 折り返しミラーを用いた構成

図 7.25 に、折り返しミラーを用いた光ピックアップの構成を示す。LD からの光を第一反射面にて反射させ、さらにその反射光を第二反射面により反射させる。2つの LD からの出射光は各々、折り返しミラーにより 2 回反射された後、互いに平行となる。したがって、レーザ発光点間隔を $100\ \mu\text{m}$ 程度に擬似的に近接させることが可能となる。折り返しミラーは、平行に対向する 2 つの反射面をもつ複雑な構造であるが、1 回の異方性エッチングより作製できることに特徴がある。また、直方体マイクロミラーの場合と比較して、実装工程を簡略化することが可能である。

7.6.2 折り返しミラー用マスクの設計・作製

図 7.26 に、折り返しミラー用マスクの模式図を示す。折り返しミラー用マスクの設計上のポイントは以下の通りである。

(1) 第一反射面及び第二反射面を形成する際に直方体マイクロミラーのマスクで利用したテーパー角をつける補償マスク技術を利用し、反射面に凹凸が生じないようにする。

(2) 第二反射面による反射光を取り出すためには、第一反射面は大きすぎず、ある程度の大きさ限定される。第一反射面は、大きさをエッチングによる後退で制御して作製するが、エッチングによる後退が大きすぎて第一反射面が残らなくなることが無いようにする。

(3) 2 つの第二反射面の交点は上方向からの補償マスクパターンからのエッチングの進行によって作製されるが、エッチング終了時に交点が出るように調整する。

また、エッチング条件（エッチング液の濃度、温度）を変化させても、エッチング溝の深さと 2 つの第一反射面の後退量はほぼ一定の関係にあり、エッチング条件を変えることで第一反射面の後退を抑えることはできないことが実験より明らかになった。

設計を除いては、マスク作製工程は直方体マイクロミラーの場合と同様である。

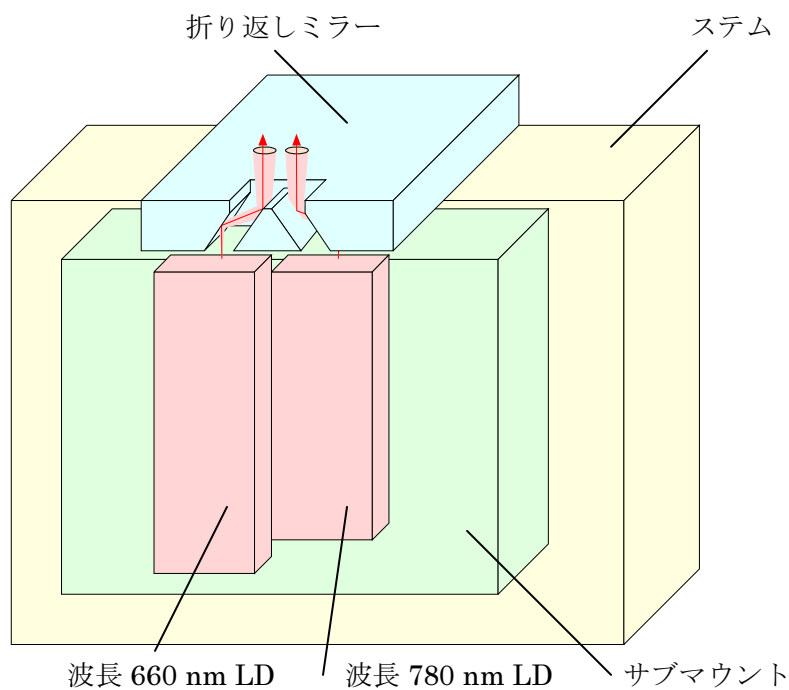


図 7.25 折り返しミラーを用いた光ピックアップの模式図。

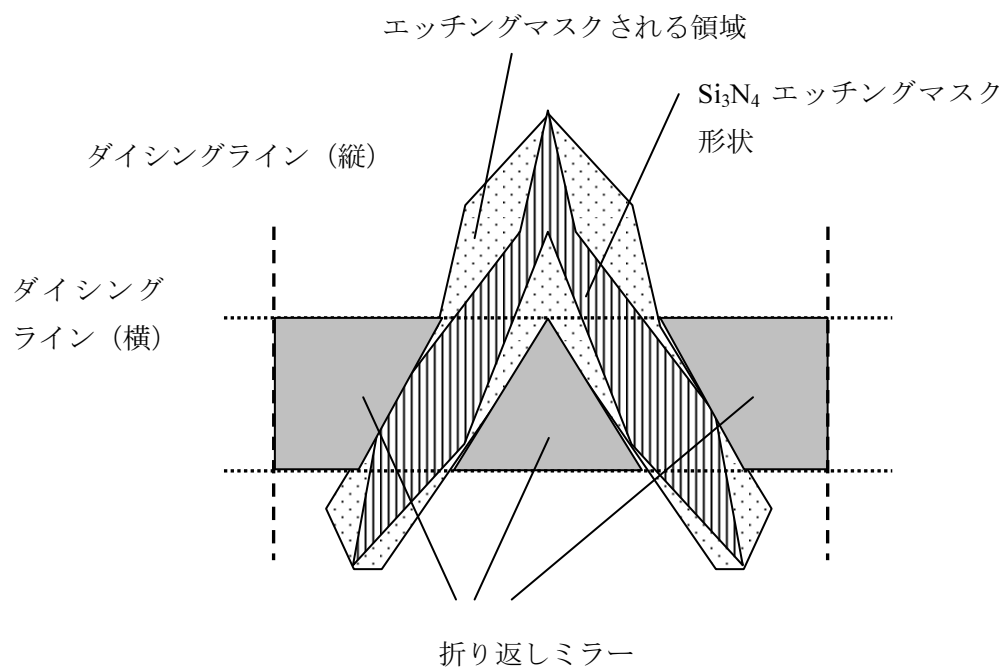


図 7.26 折り返しミラー用マスクの模式図。設計の Si_3N_4 マスク形状と、実際にエッチングマスクされる領域、ダイシングライン、最終的に形成される折り返しミラーを示す。

7.6.3 折り返しミラーの作製工程

基板は、Si ウェハ（大阪特殊合金製、厚み 1 mm、片面鏡面研磨品）を用いた。1 枚の Si 基板において、20 チップを取り出せるようにレイアウトの設計を行った。折り返しミラーをダイシングする際のダイシングラインを図 2.27 に示す。オリエンテーションフラットの方向と、図のダイシングライン②の方向を合わせた。

折り返しミラーの作製工程に関して述べる。直方体マイクロミラーの工程と、フォトリソグラフィ、異方性エッチングの工程もほぼ同様であるが、直方体マイクロミラー作製では基板を貫通するまでエッチングを行うのに対し、折り返しミラー作製では所定のエッチング深さでエッチングを終了した。直方体マイクロミラーの作製方法と異なる点を中心に以下に示す。

- (1) フォトリソグラフィ
- (2) 反応性イオンエッチング
- (3) アッシング
- (4) ダイシング
- (1) ～ (4) 説明省略
- (5) 異方性エッチング

エッチング液としては、KOH 水溶液を用い、エッチング温度は 70 °C、水溶液濃度は 40 wt% の条件とした。Si チップが最大エッチング深さで 160～170 μm となるように、エッチング液への浸漬時間を計算し、所定の時間の後にエッチングをストップさせた。エッチング液から試料を取り出した後には、純水による 1 次、2 次洗浄を行い、その後、IPA に数秒浸して取り出し、自然乾燥させた。

- (6) 窒化膜除去
- (7) RCA 洗浄
- (6) 、 (7) 説明省略
- (8) 反射膜形成

直方体マイクロミラーにおける工程とほぼ同様であるが、折り返しミラーでは対向する 2 面に成膜する必要がある。そのため、まず、1 方向からミラーの 1 面に斜め蒸着を行った後に基板を取り出した。その後、基板の向きを 180 °回転させ、蒸着が行われなかったミラー面に斜め蒸着を行った。

- (9) ダイシング

ダイシング時の破片などからの反射面保護のため、試料表面にレジストを塗布し、厚さ 0.1 mm のダイシングシートに張付けた。ダイシングは 3 回に分けて行った。その順序を図 7.28 に示す。まず、ダイシングライン①をフルカットした。次に、ダイシングライン②を厚さ 0.2 mm 残して（ダイシングシートの厚みを合わせると 0.3 mm が残るように）ハーフカットした。その後、ダイシングライン③をフルカット後、紫外線を照射してダイシングシートの粘着力を弱め、シートより試料を取り外した。ダイシングライン②がハーフカットで

あることによりつながった箇所はナイフにより切断した。最後に、アセトンを用いて反射膜保護用のレジストを除去した。

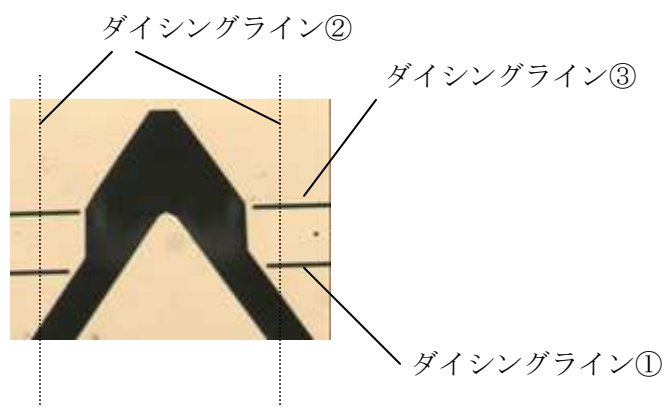
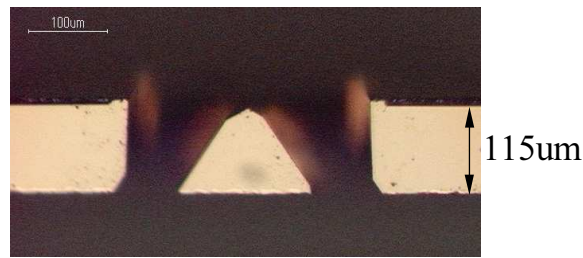


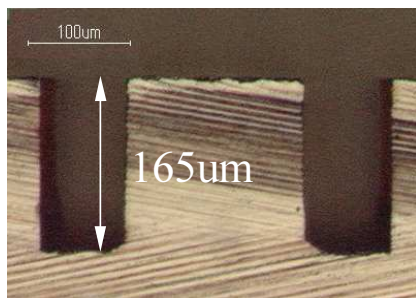
図 7.27 折り返しミラーをダイシングする際のダイシングライン。①、②、③の順にダイシングを行う。ウェハのオリエンテーションフラットは②の方向である。

図 7.28 に、試作した折り返しミラーの顕微鏡観察による概観写真を示す。ダイシング後に溝深さを測定すると、LD 光入射側では $165\ \mu\text{m}$ 、LD 出射側では $135\ \mu\text{m}$ であった。エッチング深さが異なっているのは、LD 出射側では高放射角光による光の干渉を防止するための斜面が底面に形成されるように設計したためである。

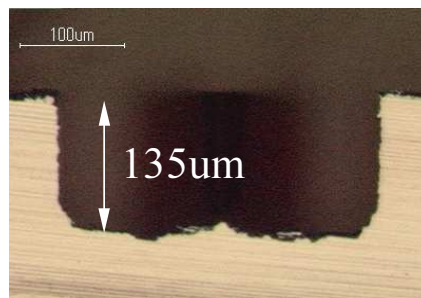
図 7.29 に、同一マスクによって作製される折り返しミラーのエッチング時間ごとの顕微鏡観察による外観写真を示す。エッチング時間が 138 分では、2 つの第二反射面の交点までエッチングが進行していない。エッチング時間が 150 分では、2 つの第二反射面の交点以上にエッチングが進行している。時間の経過とともに、折り返しミラーの形状が次第に変化していることが確認できる。



(a)



(b)



(c)

図 7.28 折り返しミラーの顕微鏡による概観写真。(a) 上面写真、(b) 光入射側からの側面写真、(c) 光出射側からの写真。



(a)

(b)

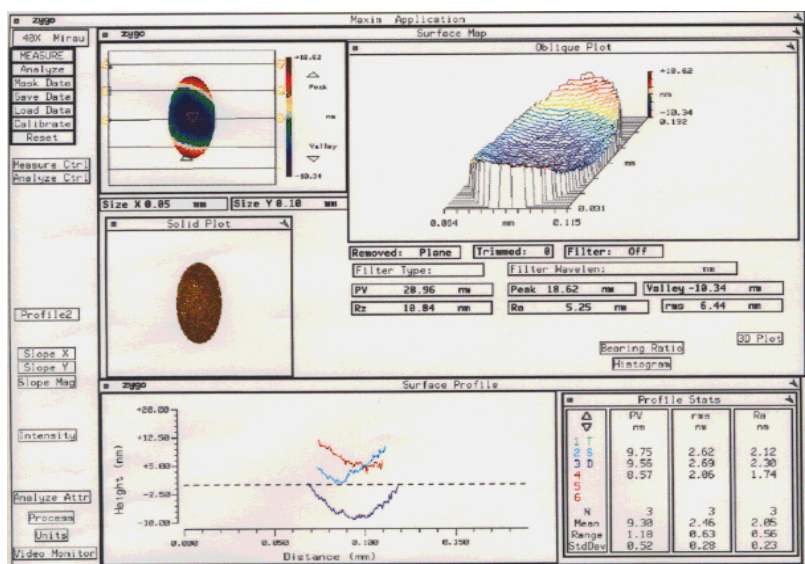
(c)

図 7.29 エッチング形状の時間変化を示す同一試料の光学顕微鏡写真。(a) エッチング時間 131 分、(b) エッチング時間 138 分、(c) エッチング時間 150 分。

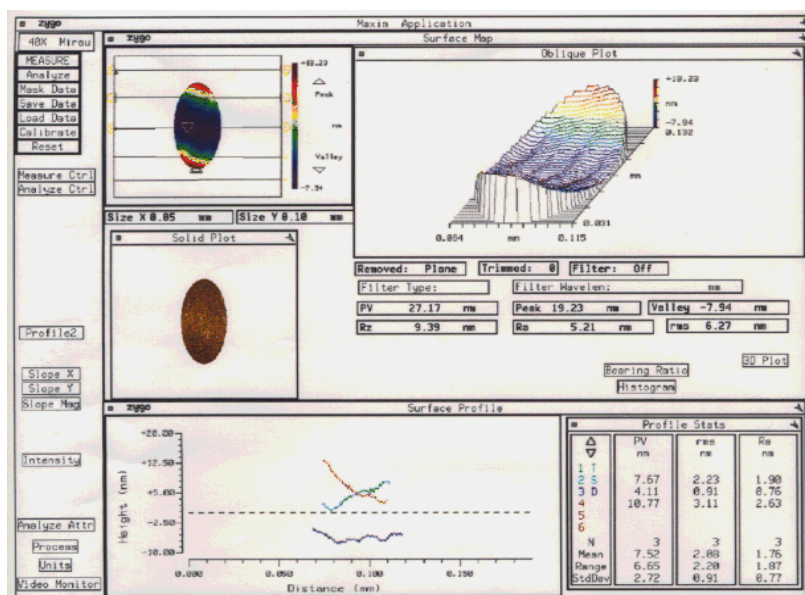
7.6.4 折り返しミラーの面精度測定結果

マイクロミラーとしての性能を評価するために、作製された各素子をダイシングにより切りだし、第二反射面の面精度を測定した。測定結果の例を図 7.30 に示す。図 (a) は反射面にエッチング跡が残らず、平坦な面が得られた例である。一方、図 (b) は反射面にエッチング跡が残り、平坦な面が得られなかった例である。エッチング跡の有無によらず、rms は約 6.5 nm、PV は 25~30 nm であり、形状に違いはあったものの、値の上では大きな違いはなかった。図 (b) のようなエッチング跡が残り、平坦でない反射面は何らかの形で最

終的な光ピックアップ構成のスポット形状に影響を及ぼす懸念があり、利用は避ける必要がある。



(a)



(b)

図 7.30 折り返しミラーの第二反射面の面精度。測定領域: $100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 楕円領域。
 (a) エッチング跡が見られない第二反射面の例。rms は 6.4 nm、PV は 29.0 nm。
 (b) エッチング跡が見られる第二反射面の例。rms は 6.3 nm、PV は 27.2 nm。

7.6.5 折り返しミラーを用いた光ピックアップの試作・評価

作製した折り返しミラーから、第二反射面が滑らかであり、エッチング跡がなく、比較的平坦な面が形成されている 2 試料を選定し、光ピックアップの試作を行い、反射光の評価を行った。

まず、LD をサブマウント上に固定した。次に、サブマウント上の LD とともに折り返しミラーをシステムに実装した。その後、LD を発光させ、反射光が生じていることを確認した。LD ユニットの外観写真を図 7.31 に示す。

第二反射面による反射後のスポットの外観写真を図 7.32 に示す。図では目視で観察できる波長 660 nm の LD のみ発光させており、第二反射面による反射光の進行方向は紙面に垂直である。図 (a) は正常な反射光が得られた例であり、ほぼ楕円のスポットが観察される。図 (b) は光が流れるような現象が見られ、反射光として乱れが生じている例である。図 (a) では、Si の異方性エッチングが十分行われたのに対し、図 (b) では 2 つの第二反射面の交点までエッチングが進まず、反射面の形成が不十分であるために光路が乱れていると考えられる。

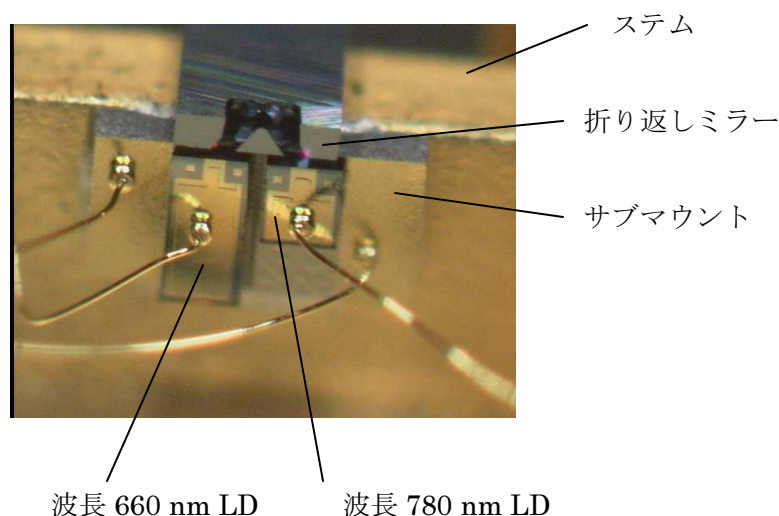


図 7.31 折り返しミラーが実装された光ピックアップユニットの外観写真。

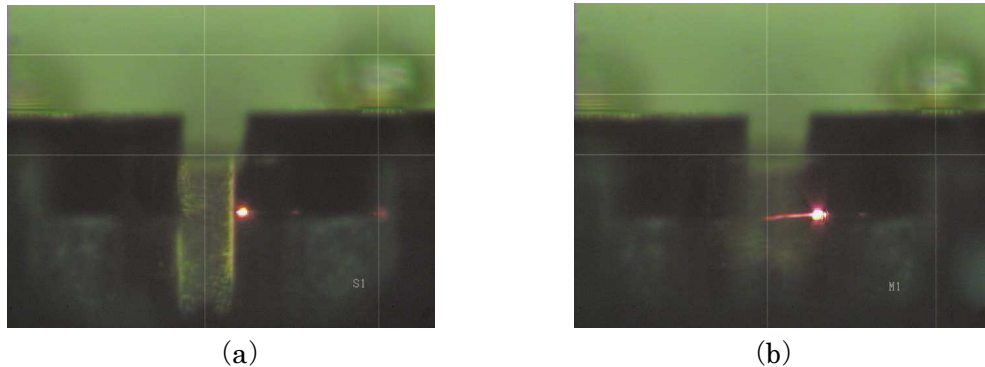


図 7.32 折り返しミラーの第二反射面による反射光の観察。反射光の進行方向は紙面に垂直である。LD は波長 660 nm のみ発光させている。(a) 楕円状スポットが観察された例、(b) 反射光に乱れが生じた例。

図 7.33 に、折り返しミラーによる反射光の強度分布の例を示す。図 (a) は反射の無い光による強度分布であり、測定の基準となるものである。図 (b) は折り返しミラーにより反射された、波長 780 nm のレーザ光の強度分布である。この試料を試料番号 1 とする。反射の無い光と、試料番号 1 の反射光において、半値全幅 (FWHM) や、最大値強度 (Peak level) がほぼ変化が無く、偏りなどの問題が無いことが分かる。

図 7.34 に、折り返しミラーによる反射光のスポット径を示す。ここで、スポット径は、強度分布における最大強度の $1/e^2$ となる強度における直径とした。基準は折り返しミラーを使用しない場合のレーザ光のスポット径であり、「1」は、図における試料番号 1 に対応し、「2」は別の折り返しミラーの試料番号である。図より、折り返しミラーによる反射のない基準光によるスポット径と、折り返しミラーによる反射光である試料 1 および試料 2 のスポット径の誤差は 10 % 以内であり、波長 780 nm と波長 660 nm の 2 つのレーザ光に対して、折り返しミラーの反射によるスポットの劣化はないと考えられる。

おおよその試料において、2 回反射面後のレーザ光間隔は設計値の 100 μm となったが、88 μm や 84 μm となった試料も見られた。折り返しミラーの加工精度や LD 配置間隔に問題はなかったことから、レーザ光が設計時のダイシングライン (図 7.27 における①や③に対応) に対して垂直に入射されていないことが理由として考えられる。そのような現象が生じる要因は 2 つ考えられる。1 点目は、設計時のダイシングラインと平行に折り返しミラーのダイシングが行われなかった場合である。2 点目は LD を実装する際に LD 自体が回転している場合である。

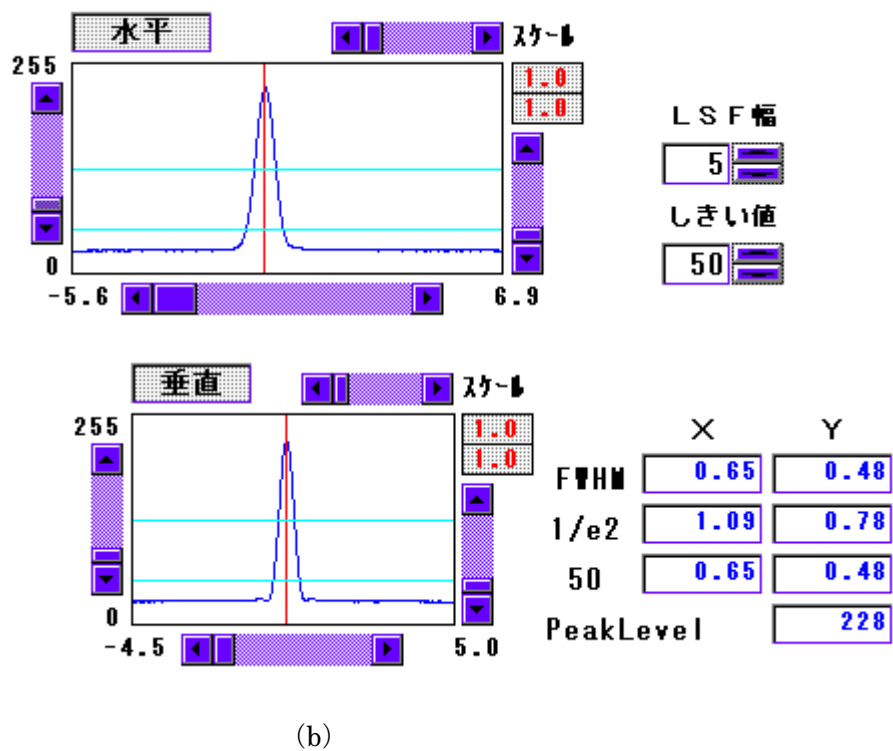
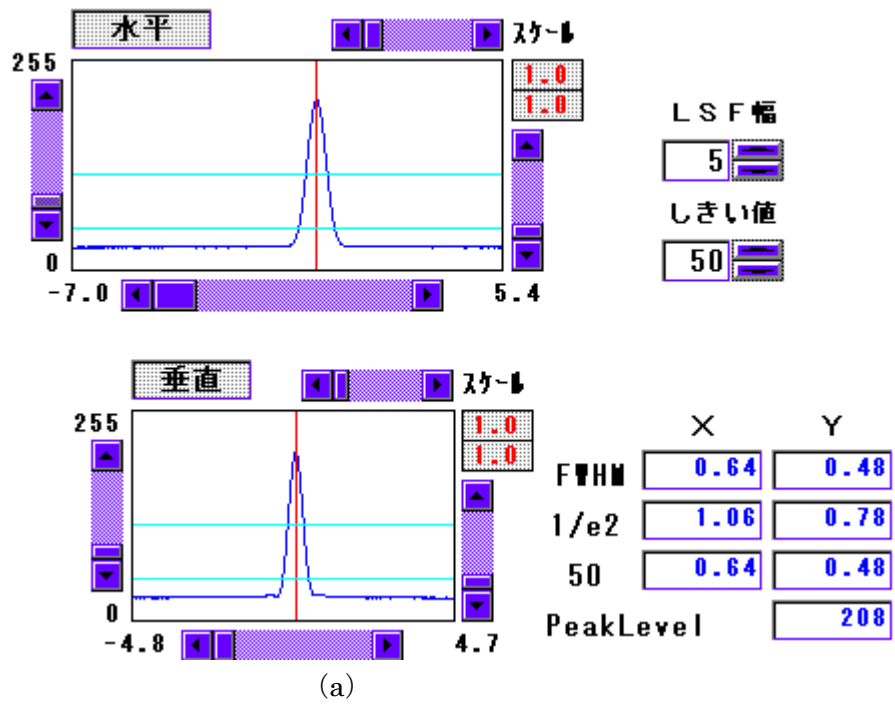


図 7.33 折り返しミラーによる反射光のスポット形状を示す光強度分布。(a) 反射のない光、(b) 試料番号 1 における波長 780 nm レーザの反射光。

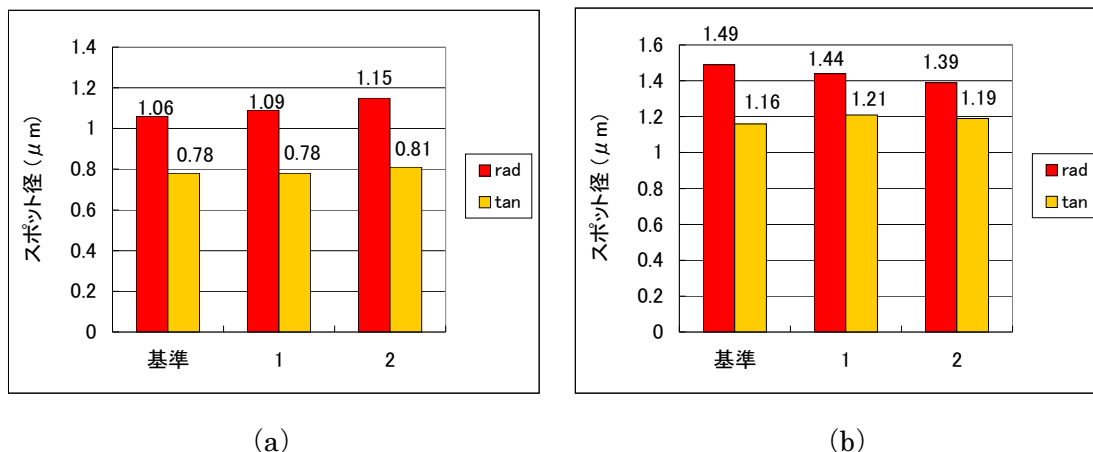


図 7.34 折り返しミラーによる反射光のスポット径の測定。「基準」は反射のない光のスポット径、「1」および「2」は折り返しミラーの試料番号。X 方向 (rad 方向) と Y 方向 (tan 方向) の値を示す。(a) 波長 780 nm LD、(b) 波長 660 nm LD による。

7.7 まとめ

本章では、Si の異方性エッチングを利用したマイクロミラーの作製とその評価を中心に述べた。2 波長対応集積化光ピックアップでは 2 つの波長の LD で光学系を共用しているが、各波長の LD 発光点が光学系の光軸より離れるほど大きな収差が生じるため、2 つの LD の発光点間隔を 100 μm 程度まで近づける必要がある。本章では、2 つの半導体レーザの光軸を近接させる 2 つの方式を提案し、各々のキーデバイスとなる直方体マイクロミラーと折り返しミラーを作製する技術を開発した。

(1) 直方体マイクロミラー方式

微小な直方体形状を持つマイクロミラーでは、2 つの直交する光学反射面を、(110)面の鏡面研磨面と (111) 面の異方性エッチング面を用いて実現した。異方性エッチングで得られる (111) 面の面精度は、光学的な仕様を満たす $\lambda/50$ 以下の rms 値が得られており、エッチング条件に対する依存性を持つことがわかった。

(2) 折り返しミラー方式

2 つの平行反射面での 2 回反射により半導体レーザの光軸をシフトする折り返しミラーでは、エッチングマスクの形状を工夫して溝方向のエッチング深さを深くし、2 つの LD の発光点間隔を 100 μm とした。

また、各方式のマイクロミラーを使用した LD ユニットの各々試作し、ピックアップ光学系で集光したときのスポット径を評価することにより、各マイクロミラー LD ユニットのビーム品質が実用上問題の無いレベルであることを示した。

7.8 今後の展望

異方性エッチング条件の検討結果から、KOH エッチング液の条件が高温、高濃度の場合に面精度が向上する傾向が得られたが、現状のエッチング条件でもすでに仕様を満たす。また、KOH エッチング液の濃度、温度によってエッチング時間が大きく異なることから、量産時には費用、作業時間等を含めた総括的な判断が必要である。

折り返しミラーでは、反射後のスポット形状は反射無しの場合と比較してほぼ変化がないことを確認できた。しかし、現状、第二反射面にエッチング跡が残ったサンプルも見られた。そのため、歩留まり向上には、反射面に生じたエッチング跡の生成要因を調べる必要がある。そのようなエッチング跡がスポットにどのような影響があるかを詳しく調べる必要がある。

マイクロ光学素子を作製する技術は MEMS の分野に属する。MEMS 技術は光センシング技術をはじめとして、様々な分野から注目を集めている。直方体マイクロミラーおよび折り返しミラーは、集積化ピックアップ光学系における発光点の近接化を主な目的に開発したが、光走査書き込み系も含めて他の光デバイス展開も可能である。

第7章の参考文献

- [1] 例えば, 藤田博之, 年吉洋: 応用物理 **69**, No. 11, 1274 (2000).
- [2] 例えば, 藍光郎監修, 次世代センサハンドブック, 培風館 (2008).
- [3] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel: J. Electrochem. Soc. **137**, 3612 (1990).
- [4] T. A. Kwa, P. J. French, R. F. Wolffenbuttel, P. M. Sarro, L. Hellemans and J. Snauwaert: J. Electrochem. Soc. **142**, No.4, 1226 (1995).
- [5] Y. Uenishi, M. Tsugai and M. Mehregany: J. Micromech. Microeng. **5**, 305 (1995).
- [6] G. Findler, J. Muchow, M. Koch and H. Munzel: Proc. MEMS '92, 62 (1992).
- [7] K. Krause and E. Obermeier: J. Micromech. Microeng. **5**, 112 (1995).
- [8] S. Kim, S. Lee, H. Lim, Y. Kim and S. Lee: Technical Digest of the Sensor Symposium, 193 (1997).
- [9] K. Sato, K. Asaumi, G. Kobayashi, Y. Iriye and M. Shikida: Electronics and Communications in Japan, Part2, **83**, No.4 (2000).

第 8 章 全体の考察

第8章では、作製手法、光現象、光デバイスとしての観点から本研究の内容全体について考察する。

8.1 作製手法の比較

本研究では、トップダウン法とボトムアップ法の基盤技術を進展させるとともに、最終的な光デバイスに応じて作製手法を使い分けた。さらにトップダウン法の中でも熱リソグラフィ技術やMEMS技術を用いた。本研究結果をもとに、様々な観点からこれらの作製方法を比較する。(1) 微細化、(2) 材料選定、(3) パターン形状、レイアウト自由度、(4) 作製費用、(5) 省エネルギー、環境負荷低減の順に考察する。

(1) 微細化

第 6 章の結果をはじめとして、電子線描画、およびフォトリソグラフィによるトップダウン法においては、作製する構造体が微細であるほど作製時間を要するという課題がある。また、微細なパターンであるほど作製精度は低下する。第 6 章では、ドット直径の作製最小限界は、約 80 nm であった。世の中の最高性能の電子線描画装置では、幅 30 nm レベル、さらにそれ以下の大きさのドット、およびラインパターンが実現しているが、同時にピッチも狭めることは難しい。また、作製可能なサイズ、および作製時間は装置に依存してしまうのが現状である。さらに、加工面積が大面積であるほど電子線を安定に制御するのが困難になり、電子線強度がパターンの出来に影響することもある。

第 5 章にて示した、ZnS・SiO₂材料、および ZnS・SiO₂に光吸収材料を混ぜた材料を用いた微細構造は、波長 405 nm の青色レーザを用いた場合には、現状 80 nm 程度の微細パターン形成が可能である。パターン層の厚みや光吸収層の厚みを最適化することにより、更なる微細化も可能と予測される。

微粒子を用いたボトムアップ法では、単分散性の良好な微粒子を用意することが微細化や作製精度の点で重要である。しかし、単分散性は微粒子を形成する材料の種類によってある程度制限される。ゾルゲル法により形成されるシリカ微粒子では、200 nm～1 μm 程度の直径の場合には単分散性は 3 %程度にすることは可能である。しかし、200 nm 以下の粒径になると単分散性は 10 %程度に悪化する。10 %程度の単分散性では規則配列形成時に欠陥が生じ、周期に乱れが生じるためフォトニック結晶への利用には不十分である。ポリスチレン微粒子は乳化重合により形成され、200 nm 以上の粒径の場合には単分散性が 3 %以下となる。また、チタニアや硫化亜鉛など、より高屈折率である材料も単分散性微粒子として研究開発されているが、シリカやポリスチレンを超える単分散性では形成できていない。

(2) 材料選定

電子線描画、およびフォトリソグラフィにおいては、一般的に有機材料からなるレジストマスクパターンを形成する。本研究においても第 6 章、および第 7 章にて電子線用有機

レジストを用いた。レジストパターンをマスクとしてエッチングを行い、レジスト下部の材料に形状を転写するが、パターン形状の精密な転写には、レジスト材料と被エッチング材料のエッチング選択比が充分高い必要がある。しかし、主にハロゲン系ガスによる化学反応を伴うドライエッチングでは、レジストも同時にエッチングされてしまい、必ずしも選択比は高くできない。ドライエッチングにより金属材料のようなエッチング選択比が低い材料をエッチングするような場合においては、有機レジストの下に無機材料からなるハードマスク材料を用意し、マスク材料を置き換えてエッチングするような工程が必要となる。第 5 章における Ar イオンミリングは、Ar イオンの衝突により物理的にエッチングする手法である。電子線用レジストが Ar イオンによりほぼエッチングされないことを利用して、所望の金属材料をエッチングする。しかし、Ar イオンによる物理的なエッチングでは、エッチングされた材料は化学的に除去されないため、レジストパターンに再堆積するという課題が生じる。

第 5 章にて利用した、 $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ に光吸収材料を混ぜた材料は、熱リソグラフィ技術を用いてパターンニングされる。作製したパターンはそのまま利用することも可能であるが、無機材料レジストとして利用することも可能である。詳細は割愛するが、本研究においても $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ パターンの形状を、下側の石英基板まで転写可能であることを確認した。また、熱リソグラフィ技術では、電子線を利用せず、集光されたレーザ光を利用するため、必ずしも真空を必要としないことが大きな利点である。

第 4 章にてボトムアップ法に利用した微粒子について述べる。微粒子材料を利用する場合には、規則配列体を形成する必要性から、シリカやポリスチレン、チタニア、硫化亜鉛など、単分散粒子が既に開発されている材料に限定される。微粒子の中心部を形成する材料とその外側を形成する材料が異なるコア・シェル型微粒子の合成技術開発が進めば、光学素子のみならず、バイオテクノロジー、有機エレクトロニクスなど様々な分野で応用可能であると期待される。

オパール結晶を逆オパール構造などの他の構造に転換する場合には、転換する材料の選定にもプロセスの制約がある。オパール結晶を形成する微粒子の間隙に転換材料を充填するためには、いくつかの方法がある。ポリマーを利用する場合には、重合前の樹脂を充填し、光・熱重合を行う。金属酸化物を利用する場合には、金属アルコキシドを充填させ、ゾルゲル法により酸化物を形成する。また、CVD によって Si、Ge などの無機化合物を原子層ごとに成膜する方法もある。いずれの場合においても、元型となる材料を除去する際に充填材料を残す必要があり、材料、プロセスを上手く整合することが必要である。

以上より、材料選定の観点からは、求めるデバイス材料と適合する場合には、ボトムアップ法も有効であるものの、適合しない場合にはトップダウン法を利用する必要があると考えられる。

(3) パターン形状、レイアウト自由度

まず、トップダウン法について述べる。電子線描画においては、CAD を用いてパターン

形状、およびパターンレイアウトを任意に作製可能である。作製されたパターンの位置精度も高い。これらの点は、第 6 章にて示したように、様々なパターンサイズ、形状、レイアウトに適用するよう実験を行う場合に効果的である。フォトリソグラフィ技術を利用することで、異なる多種チップパターンのバッチ処理も可能である。

熱リソグラフィ技術は集光した光から発生する熱分布を利用するため、円盤状、ライン状など、比較的簡易な形状のパターン作製は可能である。ラインが折れ曲がる構造や、凹型、C 型など複雑な構造を形成するためには、光ディスク評価装置のような $R-\theta$ 方向の回転ステージではなく、電子線描画装置のような XY 方向の位置制御機構が必要となる。また、熱リソグラフィ技術では、リング状ドット、逆台形断面のラインなど特異な形状を形成可能なほか、端部が滑らかになるという特徴もある。電子線描画装置ではこのような構造の作製は容易ではない。

電子線描画と熱リソグラフィ技術のいずれも、作製されるパターンは二次元平面内に形成される。周期構造が高さ方向に積層した三次元構造を形成するには、レジスト形成とパターン形成を繰り返し行う加工方法が必要となり、多大な作製時間を要し、量産には適さない。

ボトムアップ法について述べる。微粒子を用いたボトムアップ法では、規則配列体を形成するためには微粒子形状は球形にほぼ限定される。異方性粒子を化学合成する研究開発も行われているが、単分散性が 3 %程度のもは得られていない。また、ある程度単分散性を有した場合においてもそれらを規則配列させるのは容易ではない。さらに球径の微粒子の規則構造は、最密充填構造、面心立方格子、単純立方格子に限定される。それらを構造転換した逆オパール構造、ハロー構造についても同様のことが当てはまる。ボトムアップ法では三次元構造体を形成可能であるが、課題として通常の自己組織化の工程では成長開始点を制御できない。例えば、導波路のような光学デバイスでは、周期性構造物が形成された周期性領域と、形成されていない非周期性領域が混在した構造である。そのような構造を実現するためには、微粒子を配列させる基板上にあらかじめ有機レジストなどでパターンを形成するような工夫が必要である。

以上より、微粒子のボトムアップ法を用いた場合には、パターン形状、レイアウトがある程度限定されるため、電子線描画によるトップダウン法を完全に置き換えることは現状では困難であり、更なる技術革新が必要である。

Si の異方性エッチングについて述べる。数 μm ～数百 μm オーダーが主な形成サイズ領域となるため、他の作製手法と直接比較はできないが、マスク形状の工夫によりパターン形状、レイアウトは比較的複雑な場合でも作製可能である。深掘りによる三次元構造も作製可能である。

(4) 作製費用

トップダウン法では、主要な装置である電子線描画装置が高価であることに加え、真空機構を用いるためメンテナンス費用を要する。また、加工精度、加工時間が装置性能に依

存し、高性能の装置を用意しないと精度の良い加工が難しい。一方、一度装置を導入し、さらに元型基板を作製さえすれば、フォトリソグラフィ技術やナノインプリント技術による複製が可能であるため、量産性に優れるという利点もある。MEMS 技術もウェハー上に多数のチップを形成可能であるため、量産性に優れ、低コスト化に有利である。

熱リソグラフィ技術は、パターン形状が限定されるという短所があるものの、所望のパターン形状が形成可能である場合には電子線描画装置より有効である。大量生産を行う場合には、熱リソグラフィ技術は元型作製に有効である。複製工程は、フォトリソグラフィ技術やナノインプリント技術などを利用可能である。

微粒子を用いたボトムアップ法では、単純なパターンレイアウトの周期性構造物として利用する場合には相当な低コストになることが見込まれる。例えば、微粒子フォトリソグラフィの構造色を利用した色彩フィルムのほか、太陽電池、LED の光利用効率向上の用途が挙げられる。また、微粒子は化学的に合成する必要があるが、特に高価な装置は必要としない。

(5) 省エネルギー、環境負荷低減

電子線描画装置は、パターン描画中のみならず、常にチャンバー内を真空中に保つ必要があり、正常に維持するためにも多大な電力を必要とする。また、真空成膜した材料をパターンニング時に除去する工程を含むため、それらの除去された材料は廃棄され無駄となる。一方、熱リソグラフィ技術は必ずしも真空機構を必要とせず、比較的大きな電力は必要としない。微粒子によるボトムアップ法は、自己集積機能を利用し、基本的に外部エネルギーを必要としない。構造転換の工程においては、光硬化や焼結などの工程において、ある程度の電力は必要とする。MEMS 技術は、ウェットエッチングを利用するため、トップダウン法の中でも比較的省エネルギーである。

以上、(1) ～ (5) による作製手法の長所、短所の観点から作製方法の比較を行った。総合的に考察すると微細構造をバッチ処理する場合には、現状ではトップダウン法は有利である。しかし、微粒子の自己集積によるボトムアップ法はまだ基礎研究も必要であり、更なる技術開発の余地がある。トップダウン法とボトムアップ法の長所、短所を理解し、目的とするデバイスに応じた使い分けが望まれる。

8.2 光現象の比較

微細構造特有のフォトリソグラフィ結晶、サブ波長構造、局在プラズモン共鳴という光現象の観点から本研究結果を考察する。

(1) フォトリソグラフィ結晶

第4章における転写法による樹脂逆オパール構造の形成技術では、対向基板上への逆オパール構造の形成に成功し、光学特性を詳細に調べることができた。また、パターン付き基板を用いてその上に微粒子の自己集積を行うことにより、逆オパール構造においても周期性領域と非周期性領域を組み合わせた構造の作製が可能であることを示した。しかし、完

全フォトリックバンドギャップをもつ光学素子として利用するには以下の技術課題がある。

① 構造転換にて元型となるオパール結晶では、形成時に溶媒の蒸発を伴いながら微粒子が集積するため、いずれかの箇所に必然的に亀裂が生じる。これは構造転換後も欠陥箇所として残存する。亀裂を発生させない工夫が必要であるが、本研究、および他の研究機関においても解決策は示せていない。亀裂発生の主要因は、自己集積における溶媒乾燥工程、およびその後の焼結工程にて微粒子がある程度体積収縮することである。個々の微粒子は体積減少が生じながらも結合しながら隣接するため、いずれかの箇所において体積収縮分に相当する空間が形成されると推測される。

② 特定波長域でフォトリックバンドギャップを形成しながら、その近傍の広い波長域においても高い透過率を保つためには、光散乱を極力抑える必要がある。そのためには、フォトリック結晶の厚み方向の層数は可能な限り低くする必要がある。また、自己集積に用いる微粒子の単分散性を向上させ、CV値を現在の3 %程度よりも更に低下させることができれば光散乱低減に有効である。

③ 逆オパール構造を形成する材料として、基板上に形成するという点で成功しているのは樹脂のみである。より高変調のフォトリック結晶を形成するためには、樹脂より高屈折率をもつ材料を用いて逆オパール構造、もしくはハロー構造を形成する必要がある。現状では、オパール結晶の微粒子間隙を充填可能であり、かつ、硬化収縮が小さい高屈折率材料は見出せていない。

①～③をまとめると、微粒子材料、および充填材料における材料そのものの特性の課題、そして、オパール結晶形成時の溶媒乾燥や、充填材料固化などのプロセスを経ることによる体積減少などが残課題である。

(2) サブ波長構造

第5章における熱リソグラフィ技術では、微小構造体の配列体によって光学異方性を生じさせることが可能であることを示した。光学素子としての機能を十分示すレベルの光学異方性を生じさせるには、直交する二方向に異なる性能を示すように異方的な構造を作製することが必要となる。例えば、偏光子の場合には、特定の偏光成分の光を遮断しながらも、それに直交する方向の偏光成分の光は透過させる性能を持つ。狭波長域フィルターでは、特定波長の光は遮断するが、他の波長の光は透過させる性能を持つ。光学設計、評価、作製のループを上手く機能させ、どのような構造が最終的に必要であり、作製可能であるかを検討する必要がある。第5章では、熱リソグラフィ技術による二段階作製プロセスの原理確認にとどまり、光学機能の十分な確認と改善には至らなかった。今後、熱リソグラフィ技術により、どのような材料に対して加工が可能であり、どのような構造を作製可能であるかを調べる実験を十分に行う必要がある。

(3) 局在プラズモン共鳴

第6章において、Au、(Co/Pt)を用いた微小構造体の形成と、局在プラズモン共鳴による磁気光学効果増大の原理確認を行った。局在プラズモン共鳴現象は、特定波長の光が吸収

され、局所的に電場増強効果が生じる現象である。そのため、局在プラズモン共鳴波長域では透過率が低くなることを前提とした用途選定が必要である。また、磁気光学効果を利用した光学素子においては、光利用効率を可能な限り向上させる必要がある。しかし、光利用効率は磁気光学効果の大きさとトレードオフの関係にあり、検討の余地がある。光学素子以外の用途として、生体分子のような物体の存在のみを判定するセンシングの用途には、高感度なデバイスとして適していると思われる。

8.3 光学デバイスの比較

(1) 光ディスクシステム

1.1節で述べたように、光ディスクはCDの登場以降、カセットレコーダーを置き換え、音楽や映像など、様々な分野にてデジタル情報時代の発展に寄与した。記録マークの微細化技術としても第一～第三世代にて短波長化に適応するように進展してきた。しかし、ブルーレイディスクの登場以降は、手軽な配布型媒体という光ディスクの特徴を活かした市場は見つかっていない。大容量メモリとしては半導体メモリやハードディスクなどに及ばない状況である。今後、次世代の光ディスクが世の中に登場する際には、ブルーレイディスクの何倍もの記録容量をもつ必要があり、実現するには単に記録マークの微細化という、現在の技術の延長線上では達成できないと予測される。記録層の多層化や、ホログラフィックメモリーのような、単層記録とは発想が異なる技術を進展させる必要がある。

ZnS-SiO₂を用いた熱リソグラフィ技術では、現状80 nm程度の微細パターン形成が可能であり、単層で100 GB相当の光ディスクの作製も可能である。しかし、同じレーザ波長では記録マークの読み取りができないという課題がある。波長限界を超えた超解像技術なども開発されているものの、実用化は容易ではない。

(2) プロジェクタ

プロジェクタは基本性能として高コントラスト、高画素であることが求められる。市場としては、家庭用、業務用のほか、近年では携帯電話などにも組み込まれる小型プロジェクタが開発されている。プロジェクタ内部に利用される光学素子は、低光学損失である必要がある。本論文にて熱リソグラフィ技術として示したZnS-SiO₂-Znを用いた透明微細構造形成技術は、偏光分離素子や反射防止素子の作製技術として応用可能である。

画素をスイッチングするために利用される空間光変調素子としては、現在液晶を用いたLCOS型が主流となっており、電流による磁場発生と磁気光学を用いた光変調素子は利用されていない。実デバイスでの駆動システム上の課題により、原理的に可能とされているナノ秒のスイッチングが実現していないことが主要因である。また、信号を精度良くスイッチングするためには、直線偏光の回転角が少なくとも10°以上は必要とされる。第6章における局在プラズモンを用いた磁気光学デバイスの研究開発結果ではそのレベルには達していない。高い回転角を得るためには、磁性体をより長い時間通過する必要がある、その分透過率は低下する。高い回転角度と低い光学損失を両立するためには更なる技術革新が必

要である。

MEMS技術によるマイクロミラーは、ナノ秒、さらにはピコ秒スイッチングのような高速スイッチング技術としても期待される。その理由として、低コストで作製可能であり大量生産に適していることが挙げられる。第7章にて述べたSiマイクロミラーは、単にモジュール内に固定した静的な反射面としての利用であるが、ミラー部に駆動機能を加えるように構造を工夫することで動的なマイクロミラーへの展開が十分可能である。

(3) デジタルカメラ

デジタルカメラの中にも多くの光学素子が利用されているものの、撮像素子中のマイクロレンズを除いて微細構造光学素子の利用は数少ない。デジタルカメラにおいても、プロジェクタと同様に高画質化は重要な性能であり、微細化技術の応用が望まれる。

8.4 まとめ

本論文結果をもとに作製手法、光現象、光デバイスとしての観点から考察を行った。現状の技術水準でトップダウン法とボトムアップ法を比較すると、トップダウン法は比較的小面積、かつ高精度の微細構造に適している。一方、ボトムアップ法は、大面積であり、要求仕様以上の機能を示せば高性能である必要はなく、比較的簡易なパターンレイアウトでの利用に適している。熱リソグラフィ技術は真空装置を要せず、電子線描画と比較して加工時間も短いことから、用途に応じては電子線描画を置き換えることが可能である。いずれの作製方法においても更なる技術的進展は必要であり、特にボトムアップ法は技術的進展に加え、用途との適合性を吟味することが必要である。

8.5 今後の展望

省エネルギー化、環境負荷低減を目指す時代の中で光学素子の小型化、および光の新機能を用いたデバイス応用技術の進展が必須である。代表的な光学デバイスである光ディスクシステム、プロジェクタ、デジタルカメラでは、マイクロ光学素子をはじめとして光学素子として主に利用される。一方、太陽電池など比較的大面積のデバイスでは、素子としてよりも大面積ウェハー全体、もしくはフィルム全面にて微細構造が形成されていることが必要になる。本論文結果をもとにトップダウン法とボトムアップ法の長所・短所をまとめて考察すると、比較的小面積でありながら、微細構造が高精度に、特に複雑なパターンレイアウトが必要な用途では、トップダウン法が適する。大面積であり、要求仕様を満たせば充分である用途ではボトムアップ法が適する。用途に応じた作製手法の切り分けが肝要である。ボトムアップ法は、トップダウン法ほど技術は進展しておらず、技術革新の可能性は高い。

第9章 結論

本論文では、構造単位が光の波長の半分以下となる場合に生じるサブ波長構造、フォトリソニック結晶、局在プラズモン共鳴の光現象に着目した光学素子の研究開発を行い、独自の作製・評価技術を開発した。以下に結論を述べる。

(1) 微細構造作製技術

作製技術として、従来の電子線描画によるトップダウン法に加え、集光したレーザ光を用いた熱リソグラフィ技術、微粒子を用いたボトムアップ法の作製技術の開発を行い、独自技術を開発した。構造体サイズが比較的大きく、高精度の構造が必要な場合にはトップダウン法、構造体サイズが比較的小さく、要求仕様を満たす光学性能を作製可能である場合にはボトムアップ法が適している。

ボトムアップ法である自己組織化技術として、オパール結晶作製技術、および、それを元型とした構造転換を行った。特に、基板上に微粒子周期構造を作製した後、その反転構造を対向基板側に転写する技術により、基板上に高品質な逆オパール構造を作製した。

熱リソグラフィ技術では、 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ に光吸収材料を加えた材料を用いることで、光吸収層とパターン層の両方の機能をもつ薄膜を用意した。光吸収材料としてZnを用いた場合には、透明な微細構造を作製した。また、光吸収材料としてZnTe、Ag、AgInSbTe、Mnを用いた場合にもパターン作製可能であることを示した。本論文における熱リソグラフィ技術では、集光されたレーザ光の照射によって材料のエッチング耐性を変化させるだけでなく、材料改質も兼ねたプロセスである。光吸収層として用いる材料の種類を変えることで、成膜当初とは異なる機能を発現させ、デバイス応用範囲を広げることも可能である。

トップダウン法では、イオンミリング法によりパターン化されたAu / (Co/Pt) / Auの積層構造を作製した。また、Siの異方性エッチングを利用して、2つのレーザ光を約100 μm 間隔で平行にするSiマイクロミラーを作製した。独自形状のエッチングマスクを作製し、立方体状のミラーと、折り返しミラーの2種類を作製した。

(2) 微細構造評価技術

微小領域の透過率測定では顕微分光装置を用いた。サブ波長構造、フォトリソニック結晶、局在プラズモン共鳴の評価を行った。

数百 μm 角の微細構造領域をもつ試料に対して磁気光学効果測定を行うために顕微型のファラデー効果測定装置を構築した。レーザ光源を用い、Auの局在プラズモン共鳴波長に近い波長として、633 nm、および690 nmを選択した。最大印加磁界10 kOeの電磁石を設け、対物レンズの焦点距離を実現しつつ磁界印加を行った。作製した顕微型ファラデー効果測定装置を用いて局在プラズモン共鳴による楕円率増大を確認した。

謝辞

本論文は筆者が筑波大学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻在籍中に同 伊藤雅英教授に御指導いただき博士論文としてまとめられました。ここに深く感謝致します。論文審査を機会に、御指導、御助言いただきました喜多栄治教授、佐々木正洋教授、加納英明准教授、産業技術総合研究所の栗原一真氏に深く感謝致します。

本論文第 3 章、および第 6 章におきまして、御指導いただきました東北大学大学院工学研究科電子工学専攻の高橋研教授、斉藤伸准教授に深く感謝致します。実験的御協力、および御指導、御助言いただきました東北大学の杜関祥氏、鈴木理明氏、磯上慎二氏、株式会社リコーの福田浩章氏、三宮俊氏、伊藤泉氏に感謝致します。顕微型のファラデー効果測定装置構築に関して御助言いただきましたネオアーク株式会社の赤羽浩一氏、目黒栄氏に感謝致します。東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻の大津元一教授、川添忠氏、西林一彦氏（現東京工業大学）に御指導、御協力いただき深く感謝致します。

第 4 章におきまして、実験的御協力、および御指導、御助言いただきました株式会社リコーの日野威氏、布施晃弘氏、飯島喜彦氏に感謝致します。

第 5 章におきまして、実験的御協力、および御指導、御助言いただきました株式会社リコーの三浦博氏、豊島伸朗氏、林嘉隆氏、竹内弘司氏、花岡克成氏、岩田周行氏、牧田憲吾氏に感謝致します。

第 7 章におきまして、実験的御協力、および御指導、御助言いただきました株式会社リコーの菅原悟氏、安達一彦氏、廣居正樹氏、森孝二氏、佐藤史朗氏、大内田茂氏、小形哲也氏に感謝致します。

本論文の執筆にあたり、御理解、御助言いただきました株式会社リコーの大谷渉氏、山田泰史氏、中村孝一郎氏、坂井篤氏に感謝致します。

本論文は、株式会社リコー研究開発本部の方々をはじめ、多くの方々の御協力、御支援により完成に至りました。ここに深く感謝致します。

最後にこれまで支えてくれた家族に感謝致します。

2013 年 2 月 守哲司

本論文に関わる発表論文

1. Tetsuji Mori, Akihiro Fuse, and Takeshi Hino, “Fabrication of polymer inverse opals on substrate by transfer technique,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, No.5A (2006) 4279.
2. Tetsuji Mori, “New approach to fabrication of minute columnar and ring patterns with ZnS, SiO₂, and Zn,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48 (2009) 010221.
3. Tetsuji Mori and Masahide Itoh, “Unique ZnS-SiO₂ morphologies reflecting a laser-induced heat distribution,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 52 (2013) 048004.
4. Tetsuji Mori, Satoru Sugawara, Kazuhiko Adachi, Koji Mori, and Shiro Satoh, “Silicon microoptical mirrors to make close parallel beams with conventional laser diodes,” Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 14, No.1 (2005) 37.
5. Tetsuji Mori, Guan Xiang Du, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Probing of Faraday effect with micron laser spot for patterned array of magnetic nanodots,” Journal of the Magnetism Society of Japan, vol. 34 (2010) 493. (2011 年度日本磁気学会論文賞受賞)
6. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Magneto-optical effects in nanosandwich array with plasmonic structure of Au/[Co/Pt]_n/Au,” Journal of Applied Physics, vol. 107 (2010) 09A928.
7. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Evidence of localized surface plasmon enhanced magneto-optical effect in nanodisk array,” Applied Physics Letters, vol. 96 (2010) 081915.
8. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Shin Saito, and Migaku Takahashi, “Shape-enhanced magneto-optical activity: Degree of freedom for active plasmonics,” Physical Review B, vol. 82 (2010) 161403(R).

本論文に関わる関連著作

1. 守哲司, 布施晃弘, 日野威, “転写法を用いた基板上への樹脂インバースオパール構造の作製,” 平成 17 年春季・第 52 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.1375, 30a-YM-10.
2. 三浦博, 豊島伸朗, 竹内弘司, 守哲司, 花岡克成, 岩田周行, “ヒートモードリソグラフィーによる ZnS-SiO₂ 微細パターン形成技術,” Ricoh Technical Report, Vol. 33, 2007, p36.
3. Hiroshi Miura, Noriyuki Iwata, Nobuaki Toyoshima, Yoshitaka Hayashi, Kohji Takeuchi, Tetsuji Mori, and Ichiro Hirosawa, “Structure analysis of ZnS-SiO₂ thin film and patterning by heat-mode lithography,” Optical Data Storage Topical Meeting (ODS2006), TuA5.
4. Hiroshi Miura, Kohji Takeuchi, Katsunari Hanaoka, Nobuaki Toyoshima, Tetsuji Mori, and Noriyuki Iwata, “Fabrication of quartz mold by heat-mode lithography and dry etching,” International Symposium on Optical Memory, 2006, We-H-07.
5. 守哲司, 杜関祥, 鈴木理明, 斉藤伸, 福田浩章, 高橋研, “局在プラズモン励起ナノドット磁性体の光学・磁気光学特性,” 第 33 回日本磁気学会学術講演会概要集, 2009, p.344, 14aE-5.
6. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Fabrication and optic properties of nano structure array,” 第 33 回日本磁気学会学術講演会概要集, 2009, p.343, 14aE-4.
7. 西林一彦, 川添忠, 斉藤伸, 高橋研, 守哲司, 福田浩章, 大津元一, “NiFe/GaAs ハイブリッド構造の室温ゼロ磁場におけるスピン相互作用,” 平成 22 年春季・第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 17a-ZH-10.

本論文に関わる講演

1. Tetsuji Mori, Nobuaki Toyoshima, Kohji Takeuchi, Yoshitaka Hayashi, Noriyuki Iwata, and Hiroshi Miura, “Nanopatterning of ZnS-SiO₂ by heat-mode lithography,” 8th International TBOC Workshop, 2006. (招待講演)
2. 豊島伸朗, 竹内弘司, 守哲司, 岩田周行, 三浦博, “ヒートモードリソグラフィーによる ZnS-SiO₂ 微細パターン形成,” 第 67 回レーザ加工学会, 2005. (招待講演)
3. 岩田周行, 牧田憲吾, 守哲司, 豊島伸朗, 竹内弘司, 林嘉隆, 三浦博, “微小角入射 X 線散乱および高エネルギー光電子分光による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価,” 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果発表会, 2006. (招待講演)
4. 守哲司, “ヒートモードリソグラフィーによる ZnS-SiO₂ のナノスケール加工,” 最先端レーザマイクロ・ナノ加工とその産業応用調査専門委員会第 4 回委員会, 2006. (招待講演).
5. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Plasmonic nanodisk array with enhanced magneto-optical effect,” 第 32 回ナノマグネティクス研究会. (招待講演)
6. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Michiaki Suzuki, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Magneto-optical effect in nano sandwich array with plasmonic structure of Au/[Co/Pt]_n/Au,” 11th Joint MMM-Intermag Conference, 2010.
7. Guan Xiang Du, Tetsuji Mori, Shin Saito, Hiroaki Fukuda, and Migaku Takahashi, “Plasmonic nanosandwich array with enhanced Faraday effect,” International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, 2010.

特許出願

1. 特許 4139129 (特開 2003-322720), 発明の名称: 偏光分離素子の作製方法, 接着装置及び光ピックアップ装置
2. 特開 2004-279920, 発明の名称: 偏光分離素子の実装構造, ホログラムレーザユニット及び光ピックアップ装置
3. 特開 2006-167855, 発明の名称: 周期性構造物の作成方法、周期性構造物、および、周期性構造物を用いた光学素子
4. 特開 2006-250632, 発明の名称: 集積回路およびその作製方法, ならびに該集積回路を用いた化学分析システム
5. 特開 2006-167887, 発明の名称: 周期性構造物およびその製造方法および光学素子
6. 特許 4129733 (特開 2004-241096), 発明の名称: 半導体レーザモジュール, ホログラムレーザユニット, 光ピックアップ装置及び光ディスク装置
7. 特開 2004-286912, 発明の名称: 偏光分離素子およびその作製方法, 該偏光分離素子を用いたホログラムレーザユニットならびに光ピックアップ
8. 特開 2006-243452, 発明の名称: 周期性構造物の作製方法および該周期性構造物を用いた光学素子
9. 特許 4697866 (特開 2007-033593), 発明の名称: 周期性構造物とその作製方法, および該周期性構造物を用いた光学素子
10. 特開 2005-103422, 発明の名称: 周期性構造物の製造方法および周期性構造物
11. 特開 2006-260747, 発明の名称: 光情報記録媒体及び記録再生方法
12. 特開 2008-059684, 発明の名称: 光情報記録媒体
13. 特許 4084071 (特開 2003-302526), 発明の名称: 偏光分離素子の作製方法及び偏光分離素子, ホログラムレーザユニット, 光ピックアップ
14. 特開 2004-233382, 発明の名称: 偏光分離素子の製造方法, 偏光分離素子, ホログラムレーザユニット及び光ピックアップ装置
15. 特開 2005-326596, 発明の名称: 光学素子およびその作製方法
16. 特開 2003-302528, 発明の名称: 偏光分離素子の製造方法・偏光分離素子
17. 特許 4084078 (特開 2003-322719), 発明の名称: 偏光分離素子の作製方法及び偏光分離素子, 光ピックアップ装置, 接着装置
18. 特開 2004-327654, 発明の名称: 半導体レーザモジュールおよびホログラムレーザユニットおよび光ピックアップ
19. 特開 2005-326438, 発明の名称: 光学素子およびその作製方法
20. 特開 2006-171263, 発明の名称: 光学素子およびその作製方法
21. 特許 4846372 (特開 2007-196106), 発明の名称: マイクロ化学チップ, 及びその製造方法

22. 特開 2003-302525, 発明の名称: 偏光分離素子およびその製造方法
23. 特許 4116324 (特開 2003-227937), 発明の名称: 偏光分離素子およびその製造方法
24. 特許 4116317 (特開 2003-302527), 発明の名称: 偏光分離素子およびその作製方法, 接着装置及び光ピックアップ装置
25. 特開 2005-345534, 発明の名称: 周期性構造物を用いた光学素子及びその製造方法
26. 特開 2003-315523, 発明の名称: 回折光学素子およびその製造方法および光ピックアップ装置および光ディスクドライブ装置
27. 特開 2005-093885, 発明の名称: 半導体レーザモジュール, ホログラムレーザユニット, 光ピックアップ装置及び光ディスク装置
28. 特開 2006-243451, 発明の名称: 周期性構造物および光学素子, ならびにその作製方法
29. 特許 4307315 (特開 2005-309025), 発明の名称: 光学素子の作製方法
30. 特開 2005-326718, 発明の名称: 光学素子, およびそれを用いたレーザーユニット, 光ピックアップ
31. 特開 2008-071465, 発明の名称: 光情報記録媒体及びその製造方法
32. 特許 4259894 (特開 2004-286941), 発明の名称: 偏光分離素子の作製方法
33. 特開 2005-345542, 発明の名称: 周期性構造物を用いた光学素子及びその製造方法
34. 特開 2003-302529, 発明の名称: 偏光分離素子およびその作製方法、接着装置及び光ピックアップ装置
35. 特開 2004-279729, 発明の名称: 光学素子, およびそれを用いたレーザーユニット, 光ピックアップ
36. 特許 4607139 (特開 2008-234752), 発明の名称: 追記型情報記録媒体及びマスター基板
37. 特開 2008-290227, 発明の名称: 微小構造体
38. 特開 2010-020136, 発明の名称: 微小構造体とその製造方法, 微小構造体を有する光制御素子とその製造方法
39. 特開 2010-128047, 発明の名称: 磁気光学素子および磁気光学素子の製造方法
40. 特開 2010-282103, 発明の名称: 磁気光学素子と光変調器と磁気光学制御素子及び画像表示装置
41. 特開 2010-281756, 発明の名称: 磁気センサ及び光スイッチ
42. 特開 2011-237598, 発明の名称: 光変調素子, 空間光変調器, 画像生成装置, 画像表示装置, 光スイッチ
43. 特開 2012-093620, 発明の名称: 偏光素子
44. 特開 2012-173409, 発明の名称: 光学特性評価方法及び光学素子の検査方法
45. US200850266, Title: Minute structure and information recording medium
46. EP2008250934, Title: Minute structure and information recording medium
47. TW200844996, 発明の名称: 微小構造体及びその製造方法